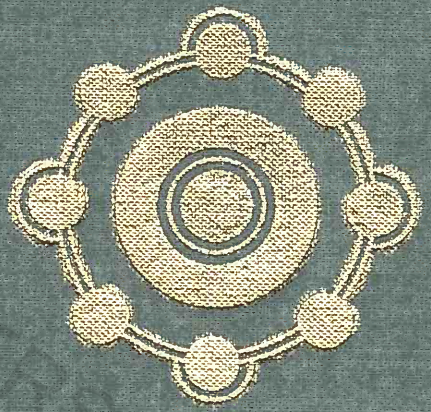


INTRODUCERE ÎN CHIMIA FIZICĂ

volumul I, 2

Structura și proprietățile moleculelor

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. G. MURGULESCU V. EM. SAHINI

INTRODUCERE ÎN CHIMIA FIZICĂ

volumul I, 2

Structura și proprietățile moleculelor

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
BUCUREȘTI, 1978

13.612
BIBLIOTECA FACULTĂȚII DE CHIMIE
T III-5051

INTRODUCTION TO PHYSICAL CHEMISTRY

Volume I, 2

Structure and properties of molecules

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Том I, 2

Структура и свойства молекул

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
71021, București, Calea Victoriei nr. 125, sectorul 1

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Introducere 13

Capitolul I. **Despre simetrie** 17
1. Simetria moleculară 17
2. Simetria cristalografică 22

Secțiunea I

DETERMINAREA PARAMETRILOR MOLECULARI DIN FENOMENE DE DIFRACȚIE

Capitolul II. **Difracția razelor X** 36

1. Condițiile de difracție ale lui Von Laue. 36
2. Condițiile de reflexie după Bragg. 39
3. Cazul mai multor atomi în celula unitară. 42
4. Aplicații: Determinarea numărului de molecule dintr-o celulă, a grupului spațial și a structurii moleculare 47
5. Intensitatea reflexiilor razelor X. Determinarea parametrilor moleculari 49
6. Aplicații ale seriilor Fourier 59
7. Rezultate 64
8. Difracția razelor X în gaze 77

Capitolul III. **Difracția electronilor** 88

1. Difracția electronilor rapizi la atomi 89
2. Difracția electronilor rapizi la molecule. 93
3. Difracția electronilor înceți 99
4. Difracția electronilor prin cristale 101
5. Rezultate 102

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul IV. **Difracția neutronilor** 108

1. Difracția neutronilor la atomi 109
2. Ansamble de nuclee în solide 113
3. Difracția prin cristale 117
4. Determinări de structură moleculară. Rezultate 118

Secțiunea a II-a

PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE MOLECULELOR

Capitolul V. **Polarizarea dielectricilor în cîmpuri electrice omogene** 127

1. Definiții și ecuații fundamentale din electrostatică 128
2. Polarizare de inducție. Legea lui Clausius-Mosotti 141
3. Polarizarea de orientare. Teoria lui Debye 147
4. Refracție moleculară. Polarizare electronică. Polarizare atomică. . 152
5. Momentele de dipol ale lichidelor 154
6. Cîmp reactiv. Teoria lui Onsager. Momentele de dipol în lichidele polare pure 159

Capitolul VI. **Alte metode de determinare a momentelor de dipol** 167

1. Efectul Stark în spectroscopia de microunde 167
2. Metoda razelor moleculare 171
3. Metoda de rezonanță electrică 175

Capitolul VII. **Momente de dipol și structură moleculară** 177

1. Momente de dipol 177
2. Aplicații la determinarea structurii moleculare 180
3. Influența rotației interne asupra momentelor de dipol. 185

Capitolul VIII. **Comportarea dielectricilor în cîmp electric alternativ** 190

1. Pierdere dielectrică și constantă dielectrică complexă 190
2. Timp de relaxare 192
3. Polarizarea moleculară în cîmp electric alternativ 197

Capitolul IX. **Polarizarea solidelor**. 203

1. Constanta dielectrică statică a solidelor 203
2. Relaxarea dielectrică în solide 207
3. Piezoelectricitate. Piroelectricitate. Seignetto-electricitate 208

BCUIAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secţiunea a III-a

PROPRIETĂŢILE MAGNETICE ALE MOLECULELOR

Capitolul X. **Recapitularea unor cunoştinţe despre magnetism** 212

1. Cîmpul magnetic 212
2. Acţiunea cîmpului magnetic asupra unei sarcini electrice mobile. Precesia Larmor 217

Capitolul XI. **Susceptibilitatea diamagnetică** 223

1. Diamagnetismul atomic în teoria clasică 223
2. Teoria cuanto-mecanică a diamagnetismului atomic 224
3. Diamagnetismul ionic 227
4. Diamagnetismul metalic 230
5. Diamagnetismul molecular 233
6. Sistemul magneto-chimic al lui Pascal 240

Capitolul XII. **Susceptibilitatea paramagnetică** 243

1. Susceptibilitatea paramagnetică atomică 244
2. Susceptibilitatea paramagnetică ionică 250
3. Paramagnetismul molecular 254
4. Combinaţii coordinative ale elementelor de tranziţie 258
5. Paramagnetismul metalelor 270

Capitolul XIII. **Feromagnetismul** 275

1. Modelul lui Weiss pentru feromagnetism 276
2. Feromagnetismul şi interacţiile de schimb 281
3. Undele de spin 284

Capitolul XIV. **Antiferomagnetismul** 286

1. Modelul celor două subreţele 286
2. Interacţii de superschimb 291

Capitolul XV. **Ferimagnetismul** 293

1. Structura feritelor 293
2. Magnetizarea de saturaţie 294
3. Teoria lui Néel, simplificată 296

Capitolul XVI. **Rezonanţa magnetică nucleară** 298

1. Momentul magnetic nuclear 298
2. Rezonanţa magnetică nucleară 300

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. Deplasarea chimică 306
4. Cuplarea spin-spin 310
5. Formularea cuantică a stărilor de spin nuclear și tranzițiilor 315
6. Spectrul RMN al sistemului format din două nuclee 320
7. Dubla rezonanță 324
8. Rezultate 328

Capitolul XVII. **Rezonanța paramagnetică electronică** 333

1. Rezonanța paramagnetică electronică 333
2. Hamiltonianul de spin 336
3. Spectrometria magnetică a atomului de hidrogen 341
4. Rezonanța electronică de spin la ionii aromatici 347
5. Rezultate 354

Secțiunea a IV-a

PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE MOLECULELOR. REFRACȚIE. ACTIVITATE OPTICĂ

Capitolul XVIII. **Refracția și dispersia luminii** 358

1. Teoria dispersiei 359
2. Polarizabilitatea, în mecanica cuantică 366
3. Refracție și structură moleculară 367
4. Refracția ionilor 375
5. Refracția combinațiilor coordinative 384
6. Refracția și structura silicaților 387
7. Refracția legăturii de hidrogen 391

Capitolul XIX. **Efectul electro-optic al lui Kerr** 393

1. Teoria fenomenului electro-optic al lui Kerr 394
2. Aplicații la determinarea structurii moleculelor 396
3. Polarizabilități de legătură 398

Capitolul XX. **Efectul Cotton-Mouton** 400

1. Teoria efectului Cotton-Mouton 400
2. Aplicații și rezultate 401

Capitolul XXI. **Împrăștierea luminii din spectrul vizibil (împrăștiere Rayleigh)** . . . 403

1. Teoria împrăștierii Rayleigh 403
2. Aplicații 407

Capitolul XXII. **Activitatea optică naturală** 409

1. Istoric. Generalități 409
2. Teoria activității optice 412
3. Rezultate. Aplicații 417

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXIII. **Rotația magnetică. Efectul Faraday** 425

1. Generalități. Teoria efectului Faraday 425
2. Rotația magnetică și constituția chimică 428

Secțiunea a V-a

SPECTROSCOPIE MOLECULARĂ

Capitolul XXIV. **Recapitularea unor date privind mecanismul emisiei și absorbției de radiație** 435

1. Clasificarea spectrelor moleculare 435
2. Tranziții spontane și forțate 437
3. Radiația de dipol electric 440
4. Lărgimea naturală a nivelelor de energie 444

Capitolul XXV. **Spectrul de rotație al moleculei biatomice** 448

1. Rotația moleculelor biatomice în cadrul mecanicii clasice. 448
2. Rotația moleculelor biatomice în cadrul mecanicii cuantice 450
3. Spectrul de rotație al moleculelor biatomice 451
4. Rezultate 455

Capitolul XXVI. **Spectrul de rotație al moleculei poliatomice** 459

1. Momentele de inerție ale moleculelor poliatomice rigide 459
2. Rotația moleculelor poliatomice în cadrul mecanicii clasice 461
3. Rotația moleculelor poliatomice în cadrul mecanicii cuantice 463
4. Spectrul de rotație al moleculelor poliatomice 468
5. Rezultate 470

Capitolul XXVII. **Spectrul de vibrație și rotație-vibrație al moleculei biatomice** 473

1. Vibrația armonică a moleculei biatomice studiată în cadrul mecanicii clasice 473
2. Vibrația armonică a moleculei biatomice studiată în cadrul mecanicii cuantice 475
3. Spectrul de vibrație al moleculei biatomice 476
4. Spectrul Raman de vibrație al moleculei biatomice 482
5. Spectrul de rotație-vibrație al moleculei biatomice 486
6. Rezultate 488

Capitolul XXVIII. **Spectrul de vibrație și rotație-vibrație al moleculei poliatomice**. . . . 490

1. Vibrația moleculelor poliatomice în cadrul mecanicii clasice. . . . 490
2. Coordonate normale 494

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. Vibrația moleculelor poliatomice în cadrul mecanicii cuantice. . 495
4. Simetria coordonatelor normale 497
5. Reguli de selecție ale tranzițiilor de vibrație observate în infraroșu 502
6. Reguli de selecție ale tranzițiilor de vibrație observate în spectrul Raman 503
7. Intensitatea în spectrul infraroșu al moleculelor poliatomice. . . . 505
8. Spectrul de rotație-vibrație al moleculelor poliatomice 507
9. Vibrații torsionale. 507
10. Frecvențe caracteristice (de grup) 509
11. Factori care afectează modurile de vibrație în moleculele complicate 511
12. Spectrele de vibrație ale polimerilor 519
13. Rezultate 522

Capitolul XXIX. **Spectrul electronic al moleculei biatomice** 525

1. Stările electronice ale moleculelor biatomice 525
2. Structura de vibrație a tranzițiilor electronice 525
3. Structura de rotație a benzilor din spectrul electronic al moleculei biatomice 528
4. Spectrele continue ale moleculelor biatomice 533
5. Rezultate 537

Capitolul XXX. **Spectrul electronic al moleculei poliatomice** 538

1. Tranziții între nivelele electronice 538
2. Structura vibrațională a tranzițiilor electronice 540
3. Aplicarea principiului Franck-Condon 541
4. Spectrele de absorbție ale moleculelor complicate 542
5. Efectul de solvent în spectrul electronic al moleculelor 545
6. Emisia luminescentă 550
7. Rezultate 558

Apendice I. Tabelele de caractere ale grupurilor de simetrie importante pentru chimie 565
Apendice II. Notațiile grupurilor spațiale 568
Apendice III. Distanțele d_{hkl} dintre planele reticulare 574
Apendice IV. Date privind difracția neutronilor și a razelor X pentru elemente și izotopi 575
Apendice V. 577
Apendice VI. 579
Apendice VII. 579
Apendice VIII. Funcțiile lui Bessel 581
Apendice IX. 586
Apendice X. Rezonanța magnetică în cadrul mecanicii clasice 588
Apendice XI. Funcția delta a lui Dirac 589
Apendice XII. Spectrul RMN al naftalinei 590

BUCUREȘTI POLITEHNICA UNIVERSITY LIBRARY

Apendice XIII. 596
Apendice XIV. Spectrul Raman de rotație 596
Apendice XV. Transformările pozițiilor nucleelor moleculei de apă la efectuarea operațiilor de simetrie ale moleculei 597
Apendice XVI. Atribuirea benzilor de absorbție din spectrul de vibrație ale moleculelor tetraatomice neliniare 598
Apendice XVII. Relații între structura electronică a moleculelor și spectrul electronic : teoria cromoforilor 600

INTRODUCTION TO PHYSICAL CHEMISTRY. I, 2. Structure and properties of molecules (Abstract) 603

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCERE

Structura *sau* constituţia moleculară *este o noţiune întîlnită de mai multe ori în prima parte din acest volum* [1]). *Fără a fi fost sistematic prezentată, noţiunea aceasta a fost treptat îmbogăţită şi concretizată. Datele de pînă acum pot forma un punct de plecare atît pentru formularea sa mai completă cît şi pentru determinarea temelor pe care urmează să le tratăm în lucrarea de faţă în vederea dezvoltării şi aprofundării cunoştinţelor despre structura moleculară.*

În înţeles restrîns, structura moleculară indică aşezarea spaţială a atomilor în moleculă şi legăturile chimice dintre ei, datorate forţelor de valenţă. Aceste date se oglindesc în aşa-numitele formule structurale *sau* de constituţie. *Elaborarea metodelor de determinare a formulelor structurale a format obiectul preocupărilor majore ale chimiştilor din a doua jumătate a secolului trecut. Principalele rezultate ale acestor preocupări sînt legate de numele lui Kekulé, Butlerov, van't Hoff şi Le Bel, Baeyer şi alţii* [2]). *Analiza produşilor în care poate fi descompusă specia chimică şi sinteza sa au reprezentat tot timpul două principale procedee de elaborare a formulelor chimice structurale.*

Un rol important la stabilirea formulelor structurale revine de asemenea proprietăţilor fizice şi chimice ale moleculelor. Formulele structurale trebuie să oglindească, într-o formă condensată, principalele proprietăţi ale speciei chimice pe care o reprezintă: compoziţie chimică, repartizarea legăturilor chimice între atomii constituenţi, posibilităţile de izomerie, grupările atomice reactive (funcţiunile) sau generatoare de însuşiri specifice (constelaţii cromofore, grupări auxocrome) şi altele. Între formulele structurale şi proprietăţile indivizilor chimici la care ele se referă, trebuie deci să existe o corespondenţă biunivocă. Formulele de constituţie au avut şi continuă să aibă un rol important îndeosebi la dezvoltarea impetuoasă a chimiei organice.

Formulele structurale sînt însă scheme prea simple pentru a putea oglindi toate elementele structurale şi marea bogăţie de proprietăţi ale moleculelor. Necesitatea lărgirii noţiunii de structură moleculară a fost exprimată cu claritate de Butlerov încă din a doua jumătate a secolului trecut [3]) :

---

[1]) Vol. I, 1, capitolele: II, 3; XII, 2–7; XXII, 1–5; XXIII, 1–6; XXIV, 1–3; XXV, 1–2.

[2]) Vol. I, 1, § II, 3.

[3]) M. W. Wolkenstein, „Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle", traducere din l. rusă, Leipzig, 1960, p. 7.

„Este suficient, scria el, dacă amintesc că astăzi nu mai privim combinația chimică drept ceva mort și rigid ci credem că aceasta este supusă unei permanente mișcări care cuprinde cele mai mici particule așa că și relațiile lor reciproce sînt supuse unei schimbări durabile".

Pentru o cunoaștere mai completă a proprietăților și structurii moleculare trebuie considerate proprietăți în care se oglindește mișcarea moleculelor ca unități materiale de sine stătătoare, a atomilor și electronilor constituenți și interacțiile dintre ei. Dintre elementele geometrice de structură care pot completa datele conținute în formulele structurale, o importanță deosebită revine lungimilor legăturilor chimice, unghiurilor dintre legături și distanțelor dintre atomii între care nu se exercită legături chimice directe. Lungimea legăturilor și unghiurile dintre ele — unghiurile de valență — constituie parametrii moleculari ; *ele sînt elemente suficiente pentru determinarea dimensiunilor și formei moleculei.*

Într-o tratare sistematică a structurii și proprietăților moleculare urmează deci să începem cu prezentarea metodelor de determinare directă a parametrilor moleculari. Rezultatele obținute pot fi utilizate nu numai pentru caracterizarea moleculelor ci și la evaluarea acțiunilor intramoleculare dintre particulele care constituie molecula. Trei metode își găsesc o aplicare curentă la determinarea parametrilor moleculari: difracția razelor X, difracția neutronilor *și* difracția electronilor. *Cîte un capitol va fi consacrat fiecăreia din aceste metode și principalelor rezultate obținute.*

O altă grupă de proprietăți moleculare este determinată de distribuția sarcinilor electrice din moleculă. Unele informații despre distribuția electronilor sînt obținute prin metodele menționate. Alte importante rezultate decurg din proprietățile electrice și magnetice *ale moleculelor: polarizare electrică, susceptibilitate magnetică, rezonanță paramagnetică și altele. Tratarea fenomenelor electrice și magnetice legate de aceste proprietăți va ocupa mai multe capitole.*

Proprietățile optice *(electromagnetice) ale moleculelor sînt cele mai bogate în concluzii privind structura, starea de mișcare a moleculelor și a particulelor constituente precum și fenomenele intramoleculare. Studiul proprietăților optice va fi dezvoltat în două secțiuni. În prima din secțiuni vor fi tratate refracția și dispersia moleculară, activitatea optică a moleculelor și dispersia rotatorie, precum și unele fenomene legate direct de aceste proprietăți: efectul electrooptic al lui Kerr și efectul Cotton-Mouton, împrăștierea Rayleigh, efectul Faraday.*

Dată fiind valoarea științifică deosebită a datelor spectrale, o dezvoltare corespunzătoare se va da secțiunii următoare intitulată „Spectroscopie moleculară". Aici vor fi considerate succesiv spectrele moleculare de pură rotație, de vibrație și rotație-vibrație, spectrele Raman, spectrele electronice, rezervînd cîte un capitol la fiecare.

Deoarece proprietățile de simetrie ale moleculelor ușurează sensibil tratarea legăturii dintre structura și proprietățile moleculelor enumerate mai înainte, este necesar să prezentăm mai întîi cîteva elemente privind simetria cristalelor și moleculelor. Este, în fapt, o recapitulare și completare a unora din cunoștințele consemnate în prima parte a lucrării[1]).

[1]) Vol. I, 1 ; Apendice XVII.

De observat, în încheiere, că între moleculele care formează un corp sau un sistem material se exercită interacții care pot influența structura și proprietățile moleculare. Neglijabile în gazele rarefiate, aceste interacții ajung la cele mai mari valori în solide. Oricare ar fi starea de agregare a materiei, interacțiile moleculare sînt însă mici comparativ cu forțele chimice de legătură și cu forțele intramoleculare de interacție dintre atomii care constituie molecula. De aceea, în cele ce urmează vom neglija, în cele mai multe cazuri, forțele și influențele intermoleculare și vom privi moleculele ca entități insensibile la acțiunea moleculelor cu care coexistă în corpurile și sistemele materiale. Principalele lor proprietăți devin astfel condiționate numai de structura moleculelor constituente. Este o premisă care se justifică prin valabilitatea rezultatelor obținute pe baza sa.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul I

DESPRE SIMETRIE

Consideraţiile de simetrie au o importanţă deosebită în studiul structurii moleculare. Oricare ar fi metoda aplicată pentru determinarea structurii unei molecule, cunoaşterea simetriei sale se află printre primele obiective iar pentru înţelegerea spectrelor moleculare, simetria face parte din datele fundamentale.

Deoarece difracţia razelor X şi a neutronilor se aplică îndeosebi la studiul sistemelor moleculare în stare solidă — cristalină — o prezentare sumară a cîtorva date privind simetria cristalelor este necesară. În aceste sisteme, peste simetria moleculei se suprapune simetria formei cristaline.

În mod firesc, capitolul de faţă se divide deci în două titluri : simetria moleculară propriu-zisă şi simetria cristalină.

1. SIMETRIA MOLECULARĂ

Cunoştinţele şi datele esenţiale despre simetria moleculară au fost prezentate în prima parte a acestei lucrări [1]). Acolo au fost definite elementele şi operaţiile de simetrie, grupurile şi clasele de simetrie. Urmează acum să trecem la cîteva completări, utile pentru determinarea şi reprezentarea diferitelor cazuri de simetrie moleculară.

La locul potrivit s-a arătat că axele de simetrie pot fi împărţite în *axe proprii* şi *axe improprii*. La o rotaţie completă de 360° în jurul unei axe proprii de ordinul n, apar n *configuraţii echivalente*. Moleculele de etan, ferocen şi benzen posedă axe proprii de ordinele 3, 5 şi 6 : fig. I—1.

Axele improprii pot fi privite în două moduri : *ca axe de alternare* şi ca *axe de inversiune*. Dacă molecula de etan, spre exemplu, roteşte în sens invers acelor unui ceasornic cu $60° = \frac{360°}{6}$ în jurul axei C — C şi apoi fiecare punct este reflectat la un plan perpendicular pe axa de rotaţie la mijlocul distanţei dintre cei doi atomi de carbon, se ajunge la o configuraţie echivalentă cu cea iniţială. Axa care corespunde acestei

[1]) Vol. I, 1 : Apendice XVII.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

operații în două stadii este o axă de alternare. În exemplul considerat este o axă de alternare S_6, de ordinul 6 : fig. I—1*a*. Ferocenul posedă o axă de alternare S_{10} de ordinul 10 : fig. I—1*b*. Fiecare din axele de alternare menționate coincide cu axa proprie, de ordinul egal cu jumătate din ordinul axei improprii. Această regulă este în general valabilă

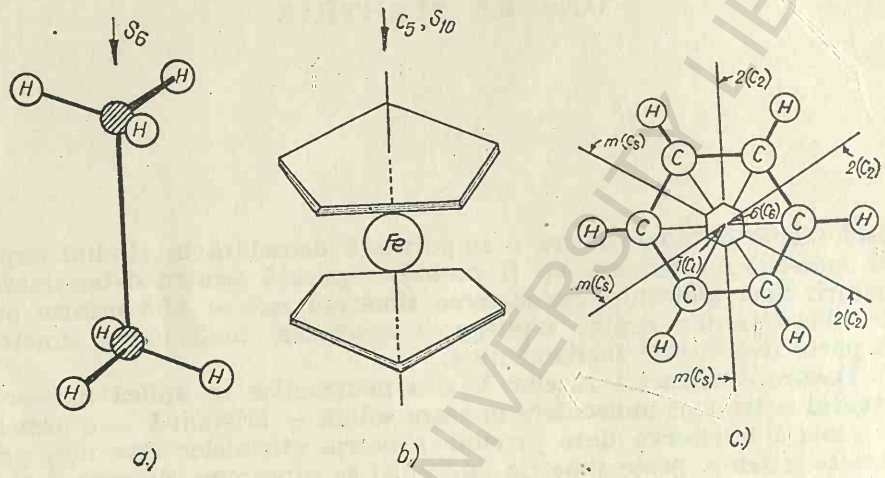


Fig. I—1. — a) Etanul. b) Ferocenul. c) Benzenul.

pentru axe improprii de ordin par. Planul în raport cu care este efectuat stadiul al doilea (reflexia) din operația totală de simetrie nu este, în mod necesar, element de simetrie al moleculei.

Dacă între două configurații echivalente este necesară o rotație egală cu $\frac{360°}{n}$, urmată de o inversiune printr-un centru de pe axă, operația totală caracterizează o axă de inversiune de ordinul n. Astfel, molecula de etan posedă o axă ternară de inversiune, deoarece o rotație de 120° împreună cu o inversiune prin centru duce la o configurație echivalentă. Din acest exemplu rezultă că la o axă de alternare există totdeauna și o axă de inversiune al căror ordin poate fi diferit. În alenă $H_2C{=}C{=}CH_2$ însă atît axa de alternare cît și cea de inversiune sînt de același ordin S_4 : fig. I—2.

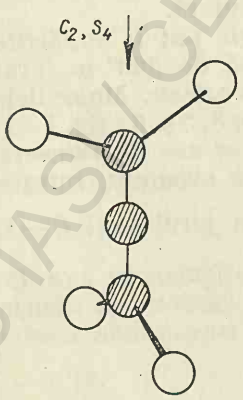


Fig. I—2. — Alena.

Axele de alternare și de inversiune sînt diferite descrieri ale aceluiași element de simetrie : axa improprie. În teoria grupurilor se preferă axele de alternare iar în cristalografie, axele de inversiune.

Cele trei feluri de elemente de simetrie — axe, plane și centru de simetrie — pot fi reduse la două dacă planul sau centrul de simetrie sînt exprimate cu ajutorul axelor improprii. Astfel,

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

reflexia într-un plan a unei axe de alternare de ordinul întîi şi a unei axe binare de inversiune sînt identice între ele. Pot rămîne deci numai două feluri de elemente de simetrie: axele de rotaţie proprii, numite elemente de simetrie *de prima speţă* şi axe improprii de simetrie, sau elemente de simetrie de *speţa a doua*.

Un obiect sau o moleculă care posedă numai elemente de simetrie de speţa întîia nu se suprapune cu imaginea proprie din oglinda plană. Aşa se prezintă ionul complex $[Co\ en_3]^{+++}$ (en=etilendiamină) care are o axă binară de simetrie C_2. El există în două forme enantiomorfe, insuperpozabile, care se comportă ca un obiect faţă de imaginea sa în oglindă. Moleculele şi ionii care îndeplinesc această condiţie de simetrie pot roti planul luminii polarizate: sînt *optic active*.

Operaţiile de a doua speţă transformă un obiect sau o moleculă în enantiomorful său. Astfel complexul *trans* $[Co\ Cu_2X_2]^+$ este transformat printr-o rotaţie X — X în imaginea sa în oglindă. Compuşii chimici de acest fel nu rotesc planul luminii polarizate: sînt *optic inactivi*.

Elementele de simetrie dintr-o moleculă sau dintr-un obiect se intersectează într-un punct, invariant la operaţiile de simetrie. De aceea, simetria care le caracterizează este curent denumită *simetrie de punct* iar grupurile de simetrie corespunzătoare sînt cunoscute ca *grupuri de punct*. În consideraţiile de pînă acum am folosit, pentru acestea din urmă, denumirea de *grupuri de simetrie* pe care vom continua să o utilizăm şi în cele ce urmează.

Aşa cum vom arăta mai jos, restrîngînd axele de simetrie la ordinele 1, 2, 3, 4 şi 6, pot fi deduse 32 de posibilităţi care corespund la 32 de grupuri de simetrie. Proprietăţile de simetrie macroscopică ale cristalelelor se încadrează în aceste 32 de *grupuri cristalografice de punct*. Axa de simetrie de ordinul 5 şi de ordin mai mare decît 6 fiind rare printre molecule, rezultă că marea majoritate a moleculelor neliniare se situează de asemenea în cele 32 grupuri de simetrie cristalină.

Pentru reprezentarea elementelor şi grupurilor de simetrie se utilizează două sisteme de notaţii. Cel mai vechi sistem a fost introdus de Schönfliess şi Fedorov[1]) şi este cunoscut ca sistem al lui Schönfliess. Este sistemul în general aplicat la simetria moleculară şi totdeauna utilizat în spectroscopie. În cristalografie, sistemul lui Schönfliess a fost înlocuit prin sistemul lui Hermann-Mauguin. Pînă în prezent ne-am folosit exclusiv de sistemul lui Schönfliess[2]) şi vom continua să-l aplicăm la studiul simetriei moleculare.

Aşa cum s-a arătat anterior, elementele de simetrie sînt notate după Schönfliess, prin următoarele simboluri:

— C_n reprezintă o axă proprie de ordinul n. Simbolul C provine de la cuvîntul „ciclic".

— σ este un plan de simetrie. Simbolul ($\sigma = s$) este litera iniţială de la cuvîntul german Spiegel = oglindă.

— i reprezintă un centru de simetrie, *de inversiune*.

---

[1]) A. Schönfliess, „Kristallsysteme und Kristallstruktur", Leipzig, 1891. E. Fedorov *Z. Krist.*, **17**, 610 (1890); **20**, 25 (1892); **24**, 209 (1895); **25**, 113 (1896); **36**, 209 (1902); **40**, 529 (1905).

[2]) Vol. I, 1 : Apendice XVII.

— S_n desemnează o axă (improprie) de alternare de ordinul n.

— E simbolizează operaţia de identitate.

Moleculele a căror simetrie aparţine grupurilor C_n sînt asimetrice şi pot exista în forme optic-active. De menţionat că grupurile C_n sînt grupuri ciclice, abeliene.

Dacă obiectul are axe binare perpendiculare pe axa principală (axa de cel mai înalt ordin), iau naştere *grupurile diedrice*, simbolizate prin D_n. Aceste grupuri de simetrie nu se găsesc reprezentate printre molecule ci numai printre cristale.

În molecule axele sînt obişnuit combinate cu plane de simetrie: σ_v, (v, de la vertical) σ_h (h, de la horizontal) ori σ_d(d, de la diedric). Aceste combinaţii dau naştere la patru importante clase de grupuri: C_{nv}, C_{nh} şi D_{nh}, D_{nd}.

Un grup important ia naştere în prezenţa axei binare improprii S_2. Elementul de simetrie S_2 fiind echivalent cu i, grupul de simetrie S_2 se notează prin C_i. Dacă lipsesc axele atît proprii cît şi improprii dar obiectul are un plan de simetrie, el aparţine grupului C_s.

Combinaţii mai complexe de axe caracterizează grupurile cubice T, T_h, T_d, O şi O_h cărora le revin 4 axe C_3.

Moleculele liniare îşi găsesc locul în două grupuri de simetrie. Cele simetrice de tipul OCO au o infinitate de axe binare perpendiculare pe axa verticală C_∞ şi un plan de simetrie orizontal. Grupul corespunzător este notat prin $D_{\infty h}$. Moleculele liniare nesimetrice ca HCN posedă o axă de ordin infinit C_∞ şi un număr infinit de plane verticale σ_v. Grupului îi revine simbolul $C_{\infty v}$.

Grupurile de simetrie şi notaţiile Schönfliess au fost prezentate mai pe larg şi ilustrate prin exemple în altă parte. Succinta recapitulare de aici are ca scop să faciliteze comparaţia şi legătura dintre notaţiile lui Schönfliess şi notaţiile lui Hermann-Mauguin de care ne ocupăm în cele ce urmează.

În sistemul lui Hermann-Mauguin, o axă este reprezentată printr-unul din numerele 1, 2, 3, 4 sau 6, egal cu ordinul său. Astfel, o axă binară C_2 se notează simplu prin 2. Axele de inversiune sînt reprezentate prin numerele barate $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ şi $\bar{6}$. Centrul de simetrie este redat prin operaţia echivalentă $\bar{1}$. Planul de simetrie este notat prin m (iniţiala de la cuvîntul mirror = oglindă). Simbolurile sînt utilizate pentru a indica atît elemente cît şi operaţii de simetrie.

Grupurile se notează combinînd elementele de simetrie. Cînd există mai multe axe se indică mai întîi ordinul axei principale urmînd, eventual, simbolurile celorlalte axe. Dacă există un plan de simetrie paralel cu axa şi cuprinzînd-o, simbolul m urmează după simbolul axei. Astfel pentru grupul C_{2v}, simbolul Hermann-Mauguin este $2m$ sau echivalentul acestuia $m\,m$. Un plan perpendicular pe axa de simetrie se notează $/m$, care urmează simbolul axei. Grupul C_{2h} spre exemplu se notează prin simbolul $2/m$ sau $\frac{2}{m}$.

Combinarea operațiilor de simetrie poate fi reprezentată algebric, conform regulilor obișnuite. Astfel:

$$2 \times \bar{1} = 2/m$$

reprezintă adiția centrului de simetrie la grupul 2 (C_2) pentru a da grupul $2/m(C_{2h})$.

În tabloul I—1 este dată corelația dintre simbolurile lui Schönfliess și simbolurile lui Hermann-Mauguin, precum și exemple de molecule care la echilibru, posedă simetriile indicate[1]). După cum reiese din tablou, nu la toate grupurile cristalografice de simetrie coresTABLOUL I—1

Corelația dintre simbolurile Schönfliess și Hermann-Mauguin.

Schönfliess	Hermann-Mauguin		Schönfliess	Hermann-Mauguin	
C_1	1	Acid lactic d-Glucoză	C_3	3	
C_i	$\bar{1}$	BrClC—CClBr meso H_2O_2	$C_{3i}(S_6)$	$\bar{3}$	
C_2	2	CH_2Cl-CH_2Cl	D_3	32	
C_s	m	HOD, HCO_2H	C_{3v}	$3m$	CH_3Cl, NH_3
C_{2h}	$2/m$	CH_2Cl-CH_2Cl $CHCl=CHCl$ trans	D_{3d}	$\bar{3}m$	C_2H_6
D_2	222		C_6	6	
C_{2v}	$m\,m$	H_2O, CH_2Cl_2			
		$CHCl=CHCl$, *cis*	C_{3h}	$\bar{6}$	
D_{2h}	$m\,m\,m$	$H_2C=CH_2$ Naftalină	C_{6h}	$6/m$	
C_4	4		D_6	62	
S_4	$\bar{4}$		C_{3v}	$6\,m$	
C_{4h}	$4/m$		D_{3h}	$\bar{6}\,m$	BF_3
D_4	42		D_{6h}	$6/mmm$	Benzenul
C_{4v}	$4\,m$		T	23	
D_{2d}	$\bar{4}2\,m$	Alena	T_h	$m\,3$	
D_{4h}	$4/m\,m\,m$	Complexe pătrate	O	43	
		$[MeX_4]^{--}$	T_d	$\bar{4}\,3\,m$	CH_4, P_4
			O_h	$m\,3\,m$	SF_6,
					Complexe octaedrice

pund molecule. Pentru grupurile de simetrie importante pentru chimie redăm în Apendice 1 tabelele corespunzătoare de caractere. În colțul din stînga tabelelor este redat simbolul grupului după Schönfliess. Primul rînd orizontal de la capul tabelelor enumeră elementele grupului, constituite în clase. În prima coloană din tablou sînt date reprezentările ireductibile cu ajutorul simbolurilor lui Placzek și Mullikan. Prin A și B sînt date reprezentările unidimensionale; cele

[1]) J. C. D. Brand J, C. Speakman, „Molecular Structure", 1960, p. 37.

bidimensionale sînt notate prin E iar cele tridimensionale prin T (uneori prin F). Reprezentările unidimensionale simetrice în raport cu o rotaţie de $\frac{2\pi}{n}$ în jurul axei principale C_n se însemnează cu A iar cele antisimetrice cu B. Indicii 1 şi 2 sînt asociaţi cu A şi B pentru a arăta reprezentările simetrice sau antisimetrice în raport cu o axă C_2 perpendiculară pe axa principală sau cu un plan vertical de simetrie cînd o axă C_2 lipseşte. Prim şi secund se asociază la litere pentru a arăta pe cele simetrice şi antisimetrice în raport cu planul σ_h. În grupurile în care există un centru de inversiune, indicii g (gerade) sau u (ungerade) se asociază simbolurilor reprezentărilor simetrice sau antisimetrice la inversiune. Trecem peste semnificarea indicilor numerici asociaţi literelor E, T care comportă dezvoltări matematice mai ample. Îi putem considera ca semne arbitrare.

Urmează apoi în tabele una sau mai multe coloane în care sînt date reprezentările ireductibile ale grupului, deduse după regulile dezvoltate în prima parte a lucrării[1]).

În a III-a arie a tabelelor, simbolurile x, y, z reprezintă coordonatele iar R_x, R_y, R_z indică rotaţii în jurul axelor specificate în indici.

În a IV-a şi ultima parte a tabelelor sînt date pătrate şi produse binare de coordonate potrivit proprietăţilor lor de transformare. Spre exemplu, produsele xz şi yz trebuie să aibă aceleaşi proprietăţi de transformare ca x, y deoarece z se transformă în sine însuşi în grup. Cunoscînd transformarea acestor din urmă se poate aborda a celor dintîi.

2. SIMETRIA CRISTALOGRAFICĂ

Cristalele sînt poliedre convexe, mărginite de feţe plane şi constituite din substanţe omogene, anizotrope. În condiţii favorabile iau naştere cristale ale căror feţe echivalente se găsesc la aceeaşi distanţă de centrul de cristalizare : sînt *cristalele perfecte sau ideale*. Obişnuit însă cristalele sînt *imperfecte* sau *deformate*, cu feţe echivalente inegal dezvoltate sau absente. În cele ce urmează vom avea în vedere numai cristalele ideale.

Studiul cristalelor formează obiectul *cristalografiei*, care poate fi împărţită în cristalografia geometrică, fizică sau chimică. *Cristalografia geometrică* se ocupă cu forma exterioară a cristalelor. *Cristalografia fizică şi chimică* cercetează proprietăţile fizice şi chimice ale cristalelor, în legătură cu elementele geometrice care caracterizează forma cristalină. Aici vor fi considerate numai unele elemente de *cristalografie geometrică*, din care simetria cristalelor formează principala parte[2]).

La cristale pot fi deosebite aceleaşi *elemente de simetrie* ca şi la molecule : plane de simetrie, centru de inversiune şi axe de simetrie proprii şi improprii. *Operaţiile de simetrie* în raport cu aceste elemente se înca-

---

[1]) Vol. I, 1 : Apendice XVII.

[2]) O dezvoltare mai largă se poate găsi în lucrările : G. Mastacan, Al. Ciocănel, Studiul cristalelor cu raze X", Bucureşti, 1962. Dorel Bally, Ludmila Beneş, R. Mănăilă, „Difracţia razelor X şi a neutronilor" ; Anexa, p. 429.

drează şi la cristale, *în grupuri de simetrie* (de punct). Determinarea naturii axelor şi numărului grupurilor de simetrie cristalină se bazează pe aşa-numita *lege a raţionalităţii segmentelor de pe axe.* Este legea fundamentală din cristalografie geometrică. Stînd şi la baza notaţiilor curente ale feţelor cristalelor, o prezentare mai amănunţită a acestei legi este deosebit de utilă.

Să considerăm, în acest scop, un cristal în interiorul căruia să introducem 3 axe de coordonate, paralele cu trei muchii ale cristalului, care se întretaie între ele : fig. I—3. Să presupunem că una din feţele cristalului S_1 este prelungită sau deplasată paralel cu sine pînă intersectează axele de coordonate. Cele trei segmente OA, OB, OC care determină poziţia feţei considerate în raport cu axele de coordonate constituie *parametrii* acestei feţe. Cum pentru cristalografie feţele paralele sînt echivalente, sînt suficiente, pentru determinarea unei feţe, rapoartele $OA : OB : OC$, pe care le vom nota prin $a : b : c$.

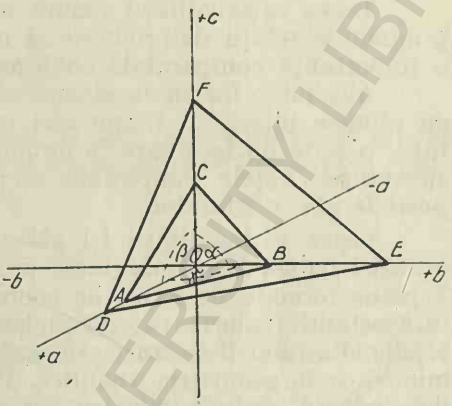


Fig. I—3. — Parametrii feţelor unui cristal.

Pentru determinarea poziţiei altei feţe S_2 o vom aduce de asemenea să se intersecteze cu cele trei axe de coordonate. Fie OD, OE, OF cei trei parametri ai noii feţe. Împărţind parametrii acestei din urmă feţe prin parametrii corespunzători ai primei feţe, rezultă :

$$\frac{OD}{OA} = m, \qquad \frac{OE}{OB} = n, \qquad \frac{OF}{OC} = p. \qquad (I, 2—1)$$

Atunci raportul parametrilor ultimei feţe devine :

$$OD : OE : OF = m\,OA : n\,OB : p\,OC = ma : nb : pc. \qquad (I, 2 — 2)$$

Parametrii feţei a doua pot fi deci exprimaţi ca multipli ai parametrilor celeilalte feţe. Prima faţă S_1, aleasă dealtfel arbitrar, se numeşte *formă fundamentală* sau *primară.*

Experienţa arată că numerele m, n, p sînt numere raţionale simple, reprezentate fie prin numere întregi 1, 2, 3 , ... de la începutul şirului numeric, fie prin fracţii simple 1/2, 1/3, 3/2 , . . . Pentru feţele paralele cu una sau cu două axe de coordonate, unuia sau la două din rapoartele m, n, p le revine valoarea ∞. Deoarece înclinarea unei feţe cristaline faţă de axele de coordonate nu se schimbă cînd cei 3 membri ai proporţiei $ma : nb : pc$ se multiplică cu acelaşi număr, rapoartele pot fi transformate totdeauna aşa ca a, b, c să devină numere întregi.

Generalizarea acestor rezultate constituie *legea raţionalităţii segmentelor de pe axe,* care poate fi enunţată în felul următor : *Parametrii*

oricărei fețe a unui cristal sau a oricărui alt cristal format din aceeași substanță se obțin multiplicînd parametrii formei fundamentale cu numere întregi și simple sau cu ∞. Numind numerele m, n, p *coeficienți de deducere*, se ajunge la un enunț mai simplu pentru legea raționalității: *Coeficienții de deducere sînt numere întregi și simple.*

Legea raționalității reduce mult felul fețelor dintr-un cristal, impunîndu-le relații determinate și necesare. Pentru cristalografie, ea are o importanță comparabilă cu legea proporțiilor multiple din chimie.

Alegînd o formă fundamentală și multiplicînd parametrii acesteia cu numere întregi și simple sau cu ∞ se obțin, potrivit legii raționalității, o serie de fețe care în anumite condiții pot apărea la cristalizarea substanței. Fețele compatibile cu legea raționalității sînt denumite *fețe posibile* ale cristalului.

Legea raționalității își găsește o aplicație imediată la deducerea notației fețelor care mărginesc cristalele. Să observăm mai întîi că cele 3 plane formate de axele de coordonate dintr-un cristal împart spațiul în 8 octanți. Valorile coordonatelor necesare pentru determinarea poziției fețelor din diferiți octanți urmează să fie prevăzute cu semnele plus sau minus, ca în geometria analitică. Poziția unei fețe cristaline va fi atunci determinată prin parametrii săi asociați cu semnele corespunzătoare.

Să alegem ca axă a coordonata orientată spre cel ce-ar privi din față sistemul de coordonate, ca axă b pe cea orientată de la stînga la dreapta iar ca axă c pe cea îndreptată de jos în sus: fig. I—3. În notația după Weiss[1]), fețele cristalului sînt caracterizate prin parametrii, cu semnele lor, deduși din forma fundamentală. În octantul din dreapta sus, se atribuie formei fundamentale simbolul $a : b : c$:, suprafața identică așezată în octantul din stînga-jos se notează $-a : -b : -c$. O suprafață din octantul din dreapta-sus, spre exemplu, care ar intersecta axa c la distanță dublă de la originea coordonatelor față de forma fundamentală se notează $a : b : 2c$.

Cu mult mai simplă și mai frecvent utilizată este notația lui Miller[2]), cu ajutorul așa-numiților indici. Dacă în notația generală după Weiss:

$$ma : n\,b : p\,c,$$

împărțim fiecare termen cu produsul mnp se obține o notație echivalentă din punct de vedere cristalografic:

$$\frac{1}{np}\,a : \frac{1}{mp}\,b : \frac{1}{mn}\,c,$$

în care coeficienții parametrilor $a\,b\,c$ sînt fracții simple al căror numărător este unitatea. Dacă fracțiile obținute nu sînt cele mai simple, ele se pot simplifica înmulțind termenii cu unul și același număr. Numitorii celor mai simple fracții, al căror numărător este unitatea se numesc *indici cristalografici*. Miller notează o față cristalină prin cei trei indici

---

[1]) Ch. S. Weiss, Abhandl. d. Königl. Akad. d. Wiss., Berlin, 1816—1817.
[2]) V. H. Miller, „A Treatise on Crystallography", Cambridge, 1839.

ai săi, prevăzuți cu semnele corespunzătoare, scrişi în ordinea axelor a, b, c.

O faţă, spre exemplu, care în notaţia după Weiss are simbolul $a : 2b : 3c$, capătă după Miller simbolul 632. În adevăr, din notaţia după Weiss se obţine :

$$\frac{1}{6}a : \frac{1}{3}b : \frac{1}{2}c.$$

Simbolul 632 nu mai poate fi simplificat. O altă faţă căreia i-ar reveni după Weiss simbolul $6a : -3b : 2c$ se notează după Miller simplu $1\bar{2}3$. Din simbolul după Weiss putem scrie :

$$\frac{1}{6}a : -\frac{1}{12}b : \frac{1}{18}c \text{ sau } \frac{1}{1}a : -\frac{1}{2}b : \frac{1}{3}c.$$

După simplificare se ajunge la indicii $1\bar{2}3$, dintre care indicele negativ este barat. Coeficientului ∞ din notaţia după Weiss îi revine indicele zero în notaţia după Miller, deoarece $\infty = \frac{1}{0}$. Astfel faţa $a : b : \infty c$ se notează după Miller prin simbolul 110 fiindcă din notaţia după Weiss rezultă $\frac{1}{1}a : \frac{1}{1}b : \frac{1}{0}c$. Formei fundamentale $a : b : c$ îi revine după Miller notaţia 111. Scriind, în general, hkl pentru o faţă $ma : nb : pc$ după Weiss, se poate uşor deduce relaţia :

$$m : n : p = \frac{1}{h} : \frac{1}{k} : \frac{1}{l} \qquad (I, 2 - 3)$$

h, k, l sînt deci indicii după Miller ai feţei.

Din punctul de vedere al notaţiei după Weiss, legea raţionalităţi poate fi enunţată astfel : *Totalitatea feţelor unui cristal au coeficienţ de deducere raţionali şi simpli;* din punctul de vedere al notaţiei lui Miller legea este susceptibilă de următorul enunţ : *Totalităţii feţelor unui cristal revin indici raţionali şi simpli* (inclusiv zero). De aceea legea mai poate fi numită *legea raţionalităţii indicilor* feţelor.

Tot pe baza legii raţionalităţii se poate arăta că nu pot exista axe de simetrie decît de ordinele 1, 2, 3, 4 şi 6. Pentru a fundamenta această lege trebuie să demonstrăm mai întîi următoarele două teoreme :

— O axă proprie de simetrie este perpendiculară pe o faţă posibilă a cristalului, adică compatibilă cu legea raţionalităţii.

— O axă proprie de simetrie este totdeauna o muchie (cantă) posibilă a cristalului.

Vom considera în ambele cazuri numai axe de ordin par. Concluziile îşi păstrează valabilitatea şi pentru axe de ordin impar[1]).

Dacă avem o faţă, cu o înclinare oarecare faţă de axa de simetrie, ea ajunge oricum, după o rotaţie de 180° în jurul axei, într-o poziţie de

[1]) P.v. Groth, „Physikalische Kristallographie", Leipzig, 1905, p. 320.

aceeaşi înclinare faţă de axa de simetrie. Prelungite suficient, feţele din cele două poziţii se întretaie într-o muchie perpendiculară pe axa de simetrie. Alte două feţe ale cristalului pot duce la o nouă cantă perpendiculară pe axa de simetrie. Cele două cante definesc un plan perpendicular, la rîndul său, pe axa de simetrie. Aceasta fiind o faţă posibilă a cristalului, prima teoremă este astfel demonstrată.

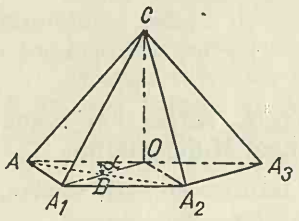


Fig. I—4. — Pentru deducerea axelor de simetrie dintr-un cristal.

O muchie cristalină, presupusă trecînd prin centrul cristalului, este transpusă printr-o rotaţie de 180°, într-o muchie echivalentă. Cele două muchii definesc un plan paralel al cristalului în care se află şi axa de simetrie. Alte două muchii definesc un al doilea plan posibil care conţine axa de simetrie. Axa de simetrie fiind intersecţia a două feţe cristaline posibile este o cantă posibilă a cristalului.

Pentru a demonstra regularitatea anunţată mai sus să considerăm o axă OC de ordinul n, în jurul căreia o rotaţie de $\frac{360°}{n} = \alpha$ aduce cristalul într-o configuraţie echivalentă : fig. I — 4. Să ducem apoi dreptele OA, OA_1, OA_2 etc. Dreapta OC fiind axă de simetrie este o cantă posibilă a cristalului; tot astfel, dreptele OA, OA_1, OA_2, OA_3 sînt muchii cristaline posibile. În adevăr, planul OAA_1A_2, perpendicular pe axa de simetrie este o faţă posibilă a cristalului. Feţele OAC, OA_1C, OA_2C, OA_3C sînt feţe cristaline posibile deoarece cuprind axa de simetrie OC şi muchiile CA, CA_1, CA_2, CA_3. Putem apoi să alegem ca axe ale cristalului cele trei drepte OC, OA, OA_1 care se intersectează în O. Deoarece planul CAA_2, definit prin cele două cante CA, CA_2, este o faţă posibilă a cristalului trebuie să dea segmente raţionale pe axe. Cum segmentele pe axe a două feţe ale cristalului trebuie să stea în rapoarte raţionale, cîtul $\frac{OA_1}{OD}$ este un număr raţional, ca raport al segmentelor intersectate de feţele AA_1C şi AA_2C.

Deoarece AA_2 este perpendicular pe OA_1 şi $OA_1 = OA$, rezultă :

$$\frac{OD}{OA_1} = \frac{OD}{OA} = \cos\alpha. \qquad (I, 2 - 4)$$

Sînt deci posibile numai valorile unghiului α al căror cosinus este un număr raţional şi se cuprinde un număr întreg de ori în 360°. Valorile unghiului α care îndeplinesc această condiţie sînt numai 0°, 20°, 60°, 90°, 120° şi 180° al căror cosinus are respectiv valorile 1, $\frac{1}{2}$, 0, $-\frac{1}{2}$ şi —1. Sînt astfel posibile numai axe de ordinul 1, 2, 3, 4 şi 6.

Ţinînd seamă de această condiţie se pot deduce cele 32 de grupuri cristalografice de simetrie, introducînd treptat elementele de simetrie compatibile cu această condiţie. În tabloul I —2 este prezentat sin-

tetic procedeul de urmat[1]). În primele două coloane sînt redate şi notaţiile grupurilor după Schönfliess şi Hermann-Mauguin.

TABLOUL I–2

Formarea celor 32 grupuri de simetrie

Simbolul		Plane	Axe de simetrie				Centrul
S	H – M	$m(C_3)$	$6(C_6)$	$4(C_4)$	$3(C_3)$	$2(C_2)$	$1(C_i)$
C_1	1	–	–	–	–	–	–
C_2	2	–	–	–	–	1	–
C_3	3	–	–	–	1	–	–
C_4	4	–	–	1	–	–	–
C_6	6	–	1	–	–	–	–
C_h	m	1	–	–	–	–	–
C_{2h}	$2/m$	1	–	–	–	1	1
C_{3h}	$3/m$	1	–	–	1	–	–
C_{4h}	$4/m$	1	–	1	–	–	1
C_{6h}	$6/m$	1	1	–	–	–	1
D_2	222	–	–	–	–	3	–
D_3	32	–	–	–	1	3	–
D_4	42	–	–	1	–	4	–
D_6	62	–	1	–	–	6	–
D_{2h}	$m\,m\,m$	3	–	–	–	3	1
D_{3h}	$\bar{6}2m$	4	–	–	1	3	–
D_{4h}	$4/m\,m\,m$	5	–	1	–	4	1
D_{6h}	$6/m\,m\,m$	7	1	–	–	6	1
S_2	$\bar{1}$	–	–	–	–	–	1
S_4	$\bar{4}$	–	–	–	–	1	–
S_6	$\bar{3}$	–	–	–	1	–	1
D_{2d}	$42\,m$	2	–	–	–	3	–
D_{3d}	$\bar{3}\,m$	3			1	3	1
C_{2v}	$m\,m$	2	–	–	–	1	–
C_{3v}	$3\,m$	3	–	–	1	–	–
C_{4v}	$6\,m\,m$	6	1	–	–	–	–
T	23	–	–	–	4	3	–
O	43	–	–	3	4	3	–
T_h	$m\,3$	3	–	–	4	3	1
O_h	$m\,3\,m$	9	–	3	4	6	1
T_d	$\bar{4}\,3\,m$	6	–	–	4	3	–

Cristalografia geometrică, din care au fost expuse succint aici unele rezultate, studiază forma macroscopică a cristalelor fără a căuta explicarea regularităţilor care o caracterizează. Proprietăţile macroscopice ale corpurilor fiind condiţionate de corpusculele lor constituente — atomi, ioni, molecule — de forma, dimensiunile, organizarea şi starea de mişcare a acestora urmează în mod necesar ca rezultatele obţinute în cristalografia geometrică să fie reluate şi explicate în lumina structurii corpusculare a materiei. O asemenea explicaţie reclamă şi proprietăţile mecanice şi fizice ale cristalelor — elasticitatea, dilatabilitatea, conductibilitatea termică, însuşirile electrice şi altele — al căror studiu formează

[1]) P. J. Wheatley, „The Determination of Moleculare Structure", Oxford, 1960, p. 18.

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

obiectul cristalografiei fizice. Aici ne vom opri numai la explicarea corpusculară a regularităţilor proprii cristalografiei geometrice : legea raţionalităţii indicilor şi existenţa exclusivă a axelor de simetrie de ordinul 1, 2, 3, 4 şi 6.

Cele dîntîi încercări importante de a explica proprietăţile geometrice ale cristalelor se datoresc lui Haüy[1]). Potrivit concepţiei sale, cristalele sînt constituite prin juxtapunerea într-o anumită ordine a unui mare număr de elemente constructive, reprezentate prin cristalite foarte mici, invizibile dar prevăzute cu o simetrie determinată : cuburi, prisme şi altele. Principala idee a lui Haüy constă în a admite că simetria elementelor constructive se exteriorizează în însăşi simetria macrocristalului.

În lumina concepţiei lui Haüy, legea raţionalităţii indicilor devine plauzibilă. Totuşi, juxtapunerea elementelor constructive ducînd la un continuum material, concepţia lui Haüy este incompatibilă cu teoria corpusculară a materiei.

Un mare progres în domeniu aduc ideile lui Frankenheim [2]) şi Bravais[3]) : Simetria macrocristalelor nu mai este raportată la simetria unor elemente microcristaline constructive care umplu complet spaţiul ci la aranjarea spaţială ordonată a corpusculelor (atomi, ioni, molecule) care constituie substanţa cristalină.

Pentru concretizarea acestor idei să presupunem că punctul notat cu 1, din interiorul unui macrocristal, reprezintă poziţia de echilibru a unui element constructiv (atom, moleculă) presupus de formă sferică : fig. I—5. Vom face abstracţie de oscilaţiile acestuia în jurul poziţiei de echilibru şi îl vom considera imobil în această poziţie. Cel mai apropiat element constructiv de pe dreapta XX care trece prin 1 să presupunem că se află în punctul 2. Din cauza omogenităţii cristalului, trebuie să se afle pe dreapta XX, de ambele părţi ale elementului 1 şi la distanţe egale, alte elemente constructive. Distanţa comună care separă două elemente o vom însemna cu b. Să ducem acum o altă dreaptă YY prin punctul 1. Tot ca o cerinţă a omogenităţii cristalului, dreapta YY va fi uniform ocupată de elemente constructive, a căror interdistanţă s-o notăm

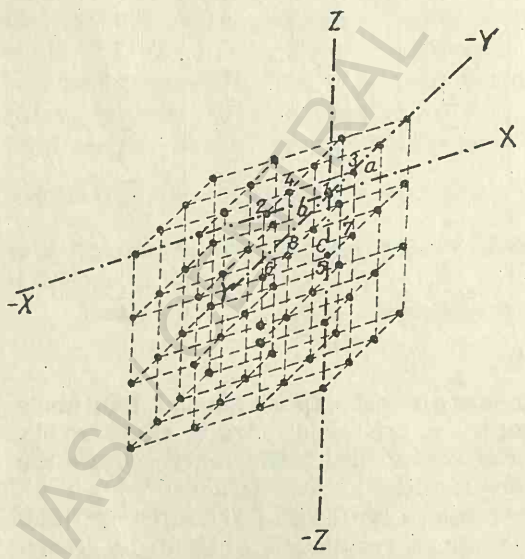


Fig. I—5. — Reţea cristalină spaţială.

[1]) R. J. Haüy, „Essai d'une théorie sur la structure des cristaux", Paris, 1784.

[2]) M. L. Frankenheim, „Über die Anordnung der Moleküle in Kristall", *Ann. Phys.*, (2) 97, 337 (1856).

[3]) A. Bravais, „Abhandlungen über die Systeme von regelmässig auf einer Ebene oder im Raume verteilten Punkten" (1848), în Ostwalds Klassiker, Nr. 90, Leipzig, 1897.

cu a. O paralelă la XX dusă prin punctul 3 va prezenta, în virtutea omogenității cristalului, aceeași structură ca și dreapta XX dusă prin 1. Concluzia este valabilă pentru toate paralelele la XX și YY din planul $XXYY$. În felul acesta întregul plan $XXYY$ este acoperit cu elemente constructive care ocupă vîrfurile paralelogramelor formate prin intersecția paralelelor la XX și YY. Sistemul de puncte rezultat formează o *rețea plană*.

Să ducem, în fine, o a treia dreaptă ZZ prin punctul 1 și să însemnăm cu c distanța pînă la punctul cel mai apropiat de 1 de pe această dreaptă. Planele paralele cu $XXYY$, duse la distanțe egale c, au conformații identice cu primul, ca urmare a omogenității cristalului. În urma acestor considerații se ajunge la o așezare a elementelor constructive în cristal: cîte 8 asemenea elemente ocupă cele 8 vîrfuri ale cîte unui paralelipiped oblic și întregul cristal constă din juxtapunerea acestor paralelipipede elementare. Conformația rezultată din așezarea elementelor constructive în celule elementare — numite celule unitate — regulat juxtapuse este numită *rețea spațială*. Ea se bucură de proprietatea că așezarea elementelor constructive în jurul unuia din elemente se repetă identic în masa cristalului. Numai punctele de pe suprafața cristalului nu respectă această cerință; de aici și anomalia proprietăților superficiale față de cele din interiorul cristalului.

Introducerea rețelelor spațiale explică simetria proprietăților fizice — elastice, optice . . . — raportînd-o la simetria celulelor elementare. Legea raționalității indicilor și existența axelor de simetrie de ordinele 1, 2, 3, 4 și 6 devin de asemenea perfect plauzibile.

Bravais a arătat că există 14 tipuri de rețele spațiale, care corespund la cele 14 celule elementare reprezentate în figura I—6. Liniile care leagă între ele punctele nu sînt părți esențiale ale rețelelor dar prezența lor face desenul mai inteligibil.

Distanța dintre două puncte vecine din rețea este denumită *translație primitivă*. Lungimile și direcțiile a trei translații primitive independente definesc complet o rețea. Celula elementară rezultă din trei asemenea translații duse din același punct care se notează cu literele a, b, c: fig. I—7. La alegerea celulei elementare se au în vedere două criterii: celula să aibă volum minim și să reproducă simetria maximă a rețelei. Se folosesc, de asemenea, avantajele ortogonalității ori de cîte ori este posibil.

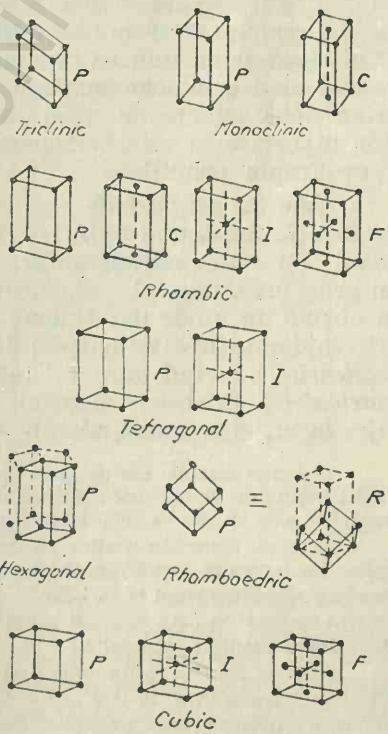


Fig. I—6. — Cele 14 celule Bravais.

Celulele notate cu P în figura I — 6 se numesc *celule primitive*. Fiecărei celule de acest fel îi revine un singur punct din reţea. În adevăr, cele 8 puncte de la colţurile unei celule aparţin fiecare la încă 7 celule

Fig. I—7. — Cele 3 direcţii cristalografice *a*, *b*, *c*.

vecine, aşa că numai cîte o optime din fiecare din cele 8 puncte poate fi atribuită celulei considerate. Cum $8 \times \frac{1}{8} = 1$, celulei îi revine un singur punct.

Cînd celula mai conţine cîte un punct în centrul a două feţe opuse, ea este numită *cu faţa A, B sau C centrată* după cum feţele centrate sînt 100, 010 sau 001. Celule care au şi în centru un punct reticular se numesc *cu corp centrat* şi se însemnează cu I (de la inner). Cînd toate feţele celulei mai au cîte un punct reticular în centrul lor, sînt denumite celule *cu feţe centrate* şi se notează cu F. Ultima, *celula romboedrică*, notată cu R, mai are două puncte reticulare : la o treime şi la două treimi din diagonala unei celule hexagonale. Celulele de tipul A, B, C şi I, care cuprind două puncte de reţea sînt dublu primitive; cele de tipul R cînd sînt raportate la axe hexagonale sînt triplu primitive iar cele de tipul F, cvadruplu primitive.

Cele 32 grupuri de simetrie pot fi deduse din 6 sisteme cristalografice (7, după unii autori) : triclin, monoclin, rombic, tetragonal, hexagonal (şi romboedric), cubic. În acest scop se alege în fiecare sistem un grup fundamental — holoedric — şi prin operaţii de reducere a feţelor se obţine un umăr determinat de grupuri *meroedrice*. Grupurile obţinute prin înjumătăţirea numărului de feţe ale grupului fundamental se numesc *hemiedrice* iar cînd numărul feţelor se reduce la un sfert rezultă grupuri *tetartoedrice*. Cristalele dintr-un sistem pot fi raportate, cu oarecare avantaje, la sisteme asemănătoare de axe de coordonate.

Sistemul triclinic are un grup holoedric şi un altul hemiedric. Primul posedă o axă binară improprie de simetrie; ultimul nu are nici un element de simetrie. În grupul fundamental se aleg ca axe de coordonate 3 cante ale cristalului care se intersectează într-un colţ.

Sistemul monoclin conţine un grup holoedric şi 2 grupuri hemiedrice. Primul grup are 1 plan, un centru şi o axă binară de simetrie. Simetria minimă a formelor hemiedrice se reduce la o axă binară sau la un plan. Axele de coordonate ale formei holoedrice sînt formate din axa de simetrie (axa *b*) şi două axe oarecare (*a*, *c*) dintr-un plan perpendicular pe prima, neparalele cu cantele cristalului.

Sistemul rombic (ortorombic) este format de asemenea din trei grupuri : unul holoedric şi două hemiedrice. Primul posedă 3 plane, 1 centru şi 3 axe binare de simetrie. Simetria minimă a formelor hemiedrice constă din trei axe binare sau două plane de simetrie. În grupul fundamental axele de coordonate *a*, *b*, *c* sînt reprezentate prin cele 3 axe de simetrie.

În sistemul tetragonal găsim 7 grupuri de simetrie : grupul holoedric, 5 grupuri hemiedrice şi un grup tetartoedric. Grupul hemiedric dispune de 5 plane de simetrie, 1 centru, 1 axă cuaternară şi 4 binare. La forma tetartoedrică simetria este redusă la o axă unică cuaternară.

În grupul holoedric, axa *c* este reprezentată prin axa cuaternară de simetrie iar două axe binare de simetrie echivalente formează axele *a*, *b*.

Sistemul hexagonal este constituit din 12 grupuri de simetrie: grupul holoedric, 5 grupuri hemiedrice, 5 tetartoedrice şi un grup ogdoedric (numai cu o optime din numărul feţelor formei holoedrice). Grupul fundamental posedă 7 plane, 1 centru, 1 axă de ordinul 6 şi 6 axe binare de simetrie. Simetria minimă se întîlneşte la grupul ogdoedric: o axă ternară de simetrie. În grupul holoedric, axa de simetrie de ordinul 6 formează axa *c* iar două axe binare echivalente care se intersectează sub unghi de 120° (sau 60°) reprezintă axele *a*, *b*.

Sistemul cubic este format din 5 grupuri de simetrie: grupul holoedric, 3 grupuri hemiedrice şi 1 grup tetartoedric. Primul grup are 9 plane, 1 centru, 3 axe cuaternare, 4 axe ternare şi 6 axe binare de simetrie. Simetria minimă cerută: 4 axe ternare de simetrie. Ca axe de coordonate pentru grupul holoedric se aleg cele 3 axe cuaternare de simetrie.

Consideraţiile de mai înainte privind sistemele cristalografice sînt concentrate în tabloul I—3 în care sînt date de asemenea valorile unghiurilor formate de coordonatele din grupul fundamental.[1]) Unghiul α este cuprins între coordonatele *a* şi *c*, unghiul β între *c* şi *b*, iar γ între *a* şi *b*: fig. I — 3.

TABLOUL I—3

Sistemele cristalografice

Sistemul	Parametrii celulei unitate	Tipul reţelei	Simetria minimă	Numărul grupurilor	
				de punct	spaţiale
Triclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	*P*	1	2	2
Monoclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°; \gamma \neq 90°$	*P*, *C* (sau *A*)	una 2 (sau $\bar{2}$)	3	13
Rombic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	*P*, *C* (sau *A* *B*), *I*, *F*	trei 2 (sau $\bar{2}$)	3	59
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	*P*, *I*	una 4 (sau $\bar{4}$)	7	68
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	*P*	una 3 (sau $\bar{3}$)	12	52
Romboedric	$a' = b' = c'$ $\alpha' = \beta' = \gamma' \neq 90°$	*R*	una 6 (sau $\bar{6}$)		
Cubic	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	*P*, *I*, *F*	patru 3	5	36
Total		14		32	230

De menţionat că cele 14 celule unitare manifestă numai simetria claselor holoedrice. Pentru a da seama şi de clasele meroedrice trebuie luate în considerare, în afară de orînduirea elementelor constructive în reţele, alte particularităţi cum sînt orientarea şi forma acestor elemente.

Pentru construirea a noi reţele cristaline, s-a plecat de la observaţia că din cele 14 celule unitare deduse de Bravais numai 7 sînt fundamentale, celelalte 7 putînd rezulta din interpenetrarea mai multor celule elementare identice, orientate paralel. Una dintre celulele fundamentale este

[1]) J. C. D. Brand, J. C. Speakman, op. cit. p. 31.

cea triclinică. Pentru exemplificarea aplicării procedeului la celelalte celule, vom considera raportarea celulei monoclinice C la celula corespunzătoare P [1]). Cele 4 fețe ale acestei din urmă forme mărginite de muchiile ab și bc sînt dreptunghiuri, pe cînd celelalte două ac sînt paralelograme : fig. I—8*a*. Dacă juxtapunem 4 celule identice P și apoi o a cincea orientată paralel și astfel încît colțurile sale să cadă la mijlocul dreptunghiurilor a b, se obține celula unitară C (trasată apăsat) : fig. I—8*b*. Ea poate fi concepută ca rezultat al întrepătrunderii a două celule P : celula I-a și cîte un sfert din celelalte 4 celule. După extinderea procedeului la toate cazurile, rămîn 7 celule unitare fundamentale, notate în figura I—6 cu P.

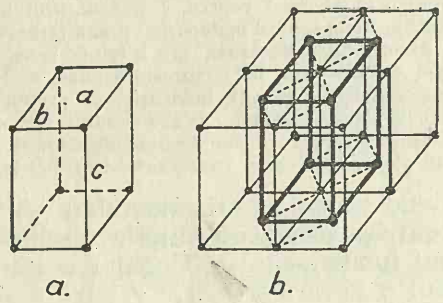


Fig. I—8. — Deducerea unei noi celule din celule fundamentale.

Din aceste 7 celule elementare fundamentale, Sohnke [2]) a dedus noi rețele spațiale aplicînd operațiile : translație, rotație și mișcare elicoidală. În figura I—9 este reprezentată o axă ternară elicoidală lîngă o axă ternară proprie. În urma unei rotații de 120° în jurul primei axe de rotație se ajunge, așa cum se știe, la o configurație echivalentă. În cazul axei elicoidale, o rotație de 120° nu duce la o configurație echivalentă ci mai trebuie ca fiecare particulă din partea inferioară să fie deplasată cu $\frac{T}{3}$ de-a lungul axei, T fiind distanța a două particule omoloage, cea mai de sus și cea mai de jos din figură.

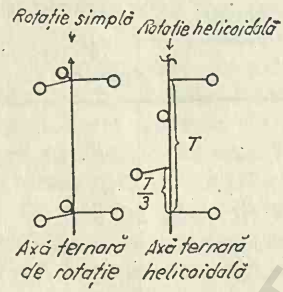


Fig. I—9. — Rotații.

Aplicînd operațiile menționate asupra celor 7 celule unitare fundamentale și limitînd rotațiile la unghiuri de 180°, 120°, 90° și 60°, Sohnke a putut deduce 65 de *grupuri spațiale de* simetrie, deosebite între ele prin proprietățile de simetrie. Între acestea figurează și cele 14 forme Bravais. Multe dintre grupurile spațiale ale lui Sohnke posedă simetria claselor cristaline meroedrice.

Pentru completarea grupurilor spațiale Schönfliess [3]) și Fedorov [4]) au mai introdus două operații : reflectare prin plan și așa-numita reflectare glisantă, reprezentate în figura I—10. În reflectarea glisantă, nu se obțin configurații

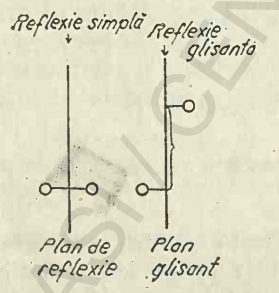


Fig. I—10. — Reflexii.

[1]) Pentru analiza celorlalte cazuri se poate consulta spre exemplu : K. Jellinek, „Lehrbuch der physikalischen Chemie", II, Stuttgart, 1928, p. 98.

[2]) L. Sohnke, „Entwicklung einer Theorie der Kristallstruktur", Leipzig, 1879.

[3]) A. Schönfliess, „Kristallsysteme und Kristallstruktur", Leipzig, 1891. „Theorie der Kristallstruktur", Berlin, 1923.

[4]) E. Fedorov ; *Z. Krist.*, **17**, 610 (1890) ; **20**, 25 (1892) ; **24**, 209 (1895) ; **25**, 113 (1896) ; **36**, 209 (1902) ; **40**, 529 (1905).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

echivalente prin simpla reflectare ci numai asociind reflectarea cu operaţia de translaţie. De data aceasta au fost deduse, prin întrepătrunderea celor 7 celule fundamentale, 230 grupeuri spaţiale de simetrie [1]).

În tabloul I—3, repartiţia numărului de grupuri spaţiale pe sisteme cristalografice este indicată în ultima coloană.

Elementele translaţionale de simetrie — axele elicoidale şi planele glisante de reflexie — prezente în structura internă a cristalului nu au influenţă asupra proprietăţilor sale exterioare şi deci nu pot fi puse în evidenţă prin metode clasice macroscopice. Numai după 1913, odată cu introducerea studiilor de difracţie a razelor X prin cristale, existenţa lor a putut fi dovedită experimental.

[1]) Simbolurile celor 230 grupe spaţiale sînt redate în Apendice II.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secțiunea I

DETERMINAREA PARAMETRILOR MOLECULARI DIN FENOMENE DE DIFRACȚIE

Cele mai eficace metode pentru analiza structurii moleculare și determinarea parametrilor moleculari se bazează pe interacția dintre materie și radiații. Această interacție poate fi însoțită de un schimb de energie între radiație și moleculele constituente ale materiei, cu absorbție sau emisia unor lungimi de undă caracteristice. Efectele produse formează obiectul *spectroscopiei moleculare*, în cel mai larg înțeles al cuvîntului.

Între materie și radiații există însă și interacții care nu sînt însoțite de schimburi de energie, în care are loc numai o împrăștiere a radiației aplicate. Radiațiile împrăștiate de molecule sau de părți din molecule interferează atunci în direcții determinate, dînd naștere la *fenomene de difracție*.

În această secțiune vor fi prezentate numai metodele de determinare a parametrilor moleculari prin studiul fenomenelor de difracție. Trei metode și-au găsit o frecventă aplicare în acest scop : difracția razelor X, difracția neutronilor și a electronilor. Ele conduc la rezultate remarcabile mai ales atunci cînd în materia expusă radiațiilor particulele constituente (atomi, molecule . . .) formează rețele cristaline. Pot fi însă aplicate și la studiul stării lichide și gazoase.

Analiza structurii moleculare prin metodele de interferență nu se ridică la perfecțiunea analizei prin metodele spectroscopice. Este însă aplicabilă într-un domeniu cu mult mai larg, la sisteme din cele mai complicate.

BCU IASI / OSITY LIBRARY

Capitolul II

DIFRACȚIA RAZELOR X

În primul deceniu al secolului XX nu se știa cu certitudine dacă razele X sînt unde ori corpuscule iar structura internă a cristalelor era complet necunoscută. Ambele probleme au putut fi abordate experimental pe baza ideilor sugerate de von Laue la începutul anului 1912. El a subliniat că lungimea de undă de 1 Å, atribuită cu aproximație razelor X, este de același ordin de mărime cu distanțele dintre particulele care compun cristalele (atomi, molecule), așa cum ele rezultă din volumul molar al acestora și numărul lui Avogadro. În consecință, față de razele X un cristal poate acționa ca o rețea tridimensională de difracție. Învingînd dificultățile experimentale, Friedrich și Knipping[1]) au putut arăta că trecînd un fascicul de raze X printr-un cristal de $CuSO_4.5H_2O$ se produc fenomene de difracție. În figura II—1 este schițată faimoasa experiență a lui von Laue care a deschis drum cristalografiei razelor X. Imaginea înregistrată pe placa fotografică *P* dovedește că trecînd prin cristalul *C*, razele X se difractă în direcții discrete determinate.

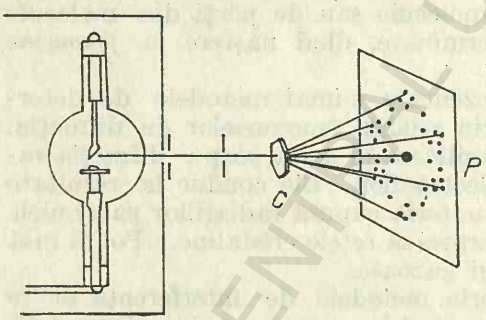


Fig. II—1. — Schița experienței lui von Laue.

Ulterior W. L. Bragg și W. H. Bragg[2]) au arătat că efectul de difracție poate fi conceput, într-un anumit sens, ca *reflexie*. Această concepție are avantajul că simplifică tratarea difracției razelor X prin cristale. Urmînd ordinea istorică, vom prezenta succesiv metoda lui von Laue și apoi metoda Bragg.

1. CONDIȚIILE DE DIFRACȚIE ALE LUI VON LAUE

Pentru a facilita urmărirea fenomenelor vom considera mai întîi o rețea unidimensională — un șir liniar — de atomi, vom trece apoi la

[1]) W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, Munch. Ber., 1912; M. v. Laue, *Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik*, **11** 308(1914); Ostwalds Klassiker der exakt. Naturwissenschaften, Nr. 204.

[2]) W. L. Bragg, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **17**, 43(1912); W. H. Bragg, W. L. Bragg; *Proc. Roy. Soc.*, **A. 88**, 428(1913); L. Bragg; „The Crystalline State", I, London 1962, p. 271.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

o rețea atomică bidimensională și vom încheia cu rețelele atomice tridimensionale.

Să presupunem că un fascicul monocromatic de raze X cade pe șirul liniar de atomi A_1, A_2, ... separați prin distanța a (fig. II—2), după care se difractă într-o direcție oarecare. Deoarece distanțele de la sursa de raze și de la aparatul de înregistrare (placa fotografică spre exemplu) pînă la șirul de atomi sînt foarte mari în comparație cu distanța interatomică a, atît fasciculul incident cît și cel de difracție pot fi privite ca formate din raze paralele, ceea ce facilitează mult calculele. În asemenea condiții diferența de drum dintre primele două radiații $A_1A_2'-A_1'A_2$ ia valoarea :

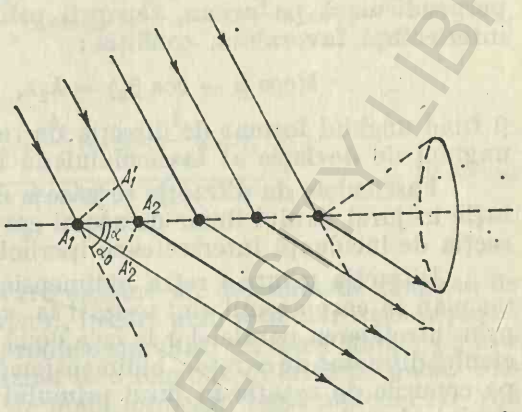


Fig. II—2. — Difracția razelor X și diferența de drum $A_1A_2'-A_1'A_2$.

$$a\cos\alpha - a\cos\alpha_0 = a(\cos\alpha - \cos\alpha_0),$$

unghiurile α și α_0 avînd semnificarea din figură. Pentru ca cele două raze să-și însumeze efectele prin interferență, este necesar ca diferența lor de drum să fie egală cu un multiplu întreg h_1 al lungimii de undă — λ — a radiației aplicate, adică să satisfacă condiția :

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h_1\lambda,\ h_1 = 1,\ 2,\ 3\ \ldots$$

Pentru $h_1 = 1$ rezultă difracția de *ordinul întîi*, dacă $h_1=2$, difracția de *ordinul al doilea* și așa mai departe. Razele nedeviate ($\alpha_0 = 0$) pot fi privite ca formînd difracția de *ordinul zero*. Unghiul de deviere α_0 crește odată cu ordinul difracției.

Direcția razei difractate care satisface condiția precedentă se află în planul determinat de direcția razei și șirul liniar de atomi. Aceeași condiție este însă îndeplinită de toate razele de pe suprafața conului produs prin rotația acestei direcții în jurul șirului liniar de atomi. Există deci pentru fiecare ordin de difracție un con de rotație în jurul șirului de atomi : fig. II—3*a*. În figură, direcția de incidență este perpendiculară pe șirul de atomi. Conul de ordinul zero se reduce la

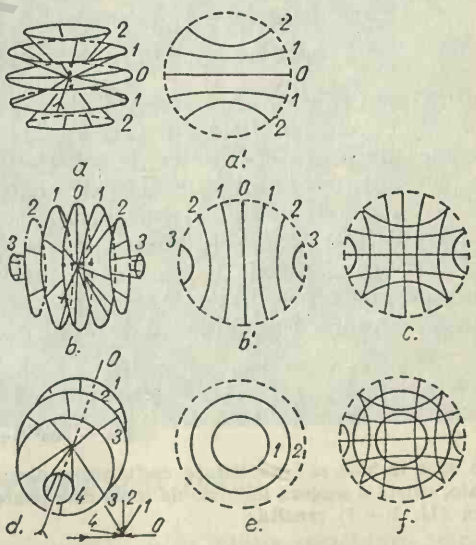


Fig. II—3.—Difracția razelor X prin rețele liniare. Conuri de difracție. Ordine. Sfere unitate. Intersecții comune.

un plan perpendicular pe șirul de atomi. Setul de conuri intersectează pe o sferă unitate un set de cercuri iar pe un plan perpendicular pe direcția de incidență, un set de iperbole (fig. II—3*a'*). Unghiul de deschidere al conurilor variază cu lungimea de undă a razelor incidente.

Urmînd aceeași cale pentru un al doilea șir de atomi de pe o direcție perpendiculară pe prima, separați prin distanța b, se obține, pentru o interferență favorabilă, condiția :

$$b(\cos\beta - \cos\beta_0) = h_2\lambda, \quad h_2 = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,$$

β fiind unghiul format de direcția de refracție și noul șir de atomi iar β_0 unghiul de deviație al fasciculului de raze.

Fasciculele de difracție se găsesc din nou pe suprafețe conice de rotație în jurul șirului liniar de atomi care pe un plan perpendicular pe direcția de incidență intersectează iperbole : fig. II—3*b*, *b'*.

Difracția printr-o rețea bidimensională rezultă imediat, considerînd un plan în care atomii sînt așezați la vîrfurile paralelogramelor formate prin întretăierea paralelelor la cele două șiruri liniare de mai înainte. Fasciculul difractat de o rețea bidimensională trebuie să se afle concomitent pe conurile de rotație în jurul primului șir de atomi și pe cele din jurul șirului al doilea. Direcțiile de difracție pentru o rețea bidimensională sînt date deci de intersecțiile celor două seturi de iperbole *a'*, *b'* ; fig. II—3*c*.

Condițiile de interferență pentru o rețea tridimensională se obțin acum ușor. Dacă a, b, c sînt distanțele interatomice după cele 3 axe, α, β, γ și α_0, β_0, γ_0 unghiurile dintre direcția de difracție respectiv de incidență și direcțiile axelor, generalizînd rezultatele de mai înainte, obținem relațiile :

$$\left.\begin{aligned} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h_1\lambda, \quad h_1 = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) &= h_2\lambda, \quad h_2 = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \\ c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= h_3\lambda, \quad h_3 = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \end{aligned}\right\} \qquad (\text{II}, 1-1)$$

Sînt condițiile de interferență ale lui von Laue.

A treia condiție din (II, 1 — 1) cere ca radiația difractată să se găsească pe suprafețe conice de rotație în jurul direcției axei a treia, normală pe planul desenului : fig. II—3*d*. Intersecțiile conurilor cu placa fotografică sînt cercuri : fig. II—3*e* și numai din întîmplare direcțiile de difracție produse de rețaua bidimensională s-ar putea așeza pe noile conuri : fig. II—3*f*. În general deci o rețea tridimensională nu difractă un fascicul monocromatic de raze. Dacă însă se alege o radiație de lungime determinată de undă cu o incidență dată, difracția va avea loc.

La aceeași concluzie se ajunge observînd că în general $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$ nu satisfac cele trei ecuații (II, 1 — 1) și ecuația necesară :

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1,$$

pe care trebuie să o satisfacă cosinusurile directoare. Pentru a, b, c, h_1, h_2, h_3 și α_0, β_0, γ_0 date, există o singură lungime de undă care poate suferi difracție de un ordin dat. În adevăr, din (II, 1 — 1) rezultă :

$$\cos\alpha = \cos\alpha_0 + h_1\frac{\lambda}{a}, \quad \cos\beta = \cos\beta_0 + h_2\frac{\lambda}{2b}, \quad \cos\gamma = \cos\gamma_0 + h_3\frac{\lambda}{c}.$$

Ridicînd la pătrat aceste ecuații, adunînd și ținînd seama și de condiția :

$$\cos^2 \alpha_0 + \cos^2 \beta_0 + \cos^2 \gamma_0 = 1,$$

se obține :

$$1 = 1 + 2\frac{h_1}{a}\lambda \cos \alpha_0 + \frac{h_1^2}{a^2}\lambda^2 + 2\frac{h_2}{b}\lambda \cos \beta_0 + \frac{h_2^2}{b^2}\lambda^2 + 2\frac{h_3}{c}\lambda \cos \gamma_0 + \frac{h_3^2}{c^2}\lambda^2.$$

De aici rezultă :

$$\lambda = -2\,\frac{\dfrac{h_1}{a}\cos \alpha_0 + \dfrac{h_2}{b}\cos \beta_0 + \dfrac{h_3}{c}\cos \gamma_0}{\dfrac{h_1^2}{a^2} + \dfrac{h_2^2}{b^2} + \dfrac{h_3^2}{c^2}}. \qquad (II, 1-2)$$

Utilizînd un fascicul de raze X care conține un domeniu de lungime de undă, și lăsîndu-l să cadă pe un cristal, fiecare plan reticular selecționează o lungime potrivită de undă : se produce simultan un mare număr de fascicule difractate, fiecare corespunzînd la o lungime diferită de undă. Utilizarea unui domeniu de lungimi de undă formează baza metodei lui von Laue. În figura II—4 este redată fotografia obținută după această metodă pentru sarea gemă.

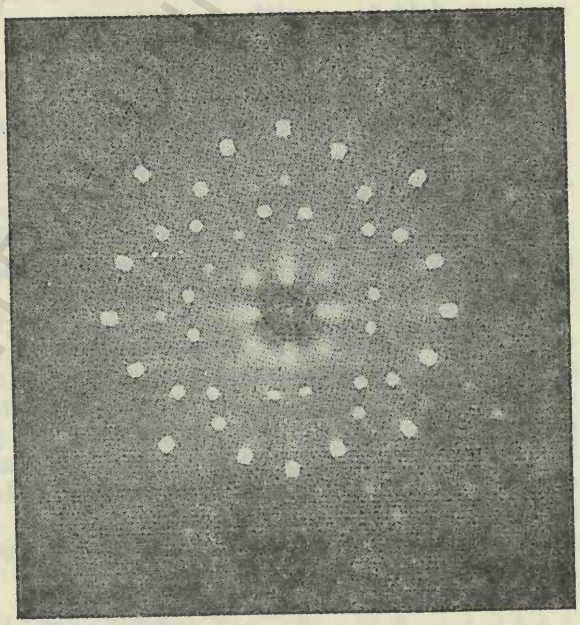


Fig. II—4. — Fotografia obținută de von Laue pentru sarea gemă.

2. CONDIȚIILE DE REFLEXIE DUPĂ BRAGG

Să reprezentăm un cristal ca succesiune de plane reticulare paralele și echidistante, ale căror puncte reticulare sînt ocupate de atomi. În figura II—5 sînt reprezentate numai două astfel de plane P_1, P_2 sepa-

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

rate prin distanța d. Să presupunem că un fascicul de raze X paralele, reprezentate prin SA, SB cad pe cristal. Unele vor fi reflectate în punctul A de pe planul P_1. Altele pătrund în cristal și vor fi reflectate de planele reticulare următoare, începînd cu P_2. Razele reflectate rămîn în planul de incidență și formează cu normala la planele de reflexie unghiuri egale cu unghiurile de incidență.

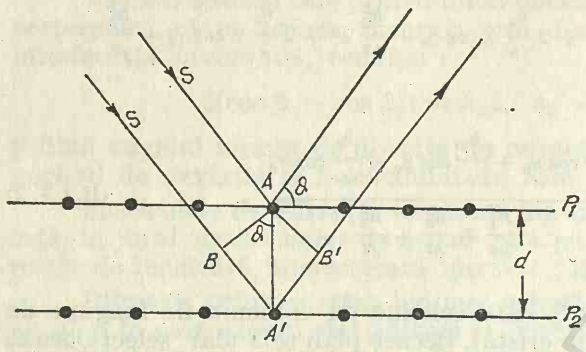


Fig. II—5. — Diferența de drum în reflexia Bragg.

Pentru ca fasciculele reflectate să-și adune intensitățile la ieșirea din cristal, diferența lor de drum $A'B + A'B'$ trebuie să fie egală cu un număr întreg de lungimi de undă λ:

$$A'B + A'B' = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3 \ldots$$

Pe figură se vede însă că fiecare din cele două segmente de dreaptă este egal cu $d \sin \vartheta$, rezultă egalitatea:

$$2\, d \sin \vartheta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad \text{(II, 2—1)}$$

Este condiția lui Bragg pentru existența fasciculului reflectat; n denotă *ordinul reflexiei*. Deoarece $\sin \vartheta < 1$, numai un număr redus de ordine poate fi observat.

Ecuația (II, 2—1) ne arată că un cristal poate reflecta razele X dar numai pentru unghiuri determinate de incidență, de unde și denumirea de „reflexie selectivă" dată fenomenului. Unghiurile ϑ pentru care au loc reflexii sînt denumite unghiuri Bragg.

Pentru o lungime de undă dată, unghiurile Bragg depind numai de distanța d dintre planele reticulare; din măsurarea acestora se poate calcula, cu ajutorul ecuației (II, 2—1), distanța d. Este o primă aplicație a condiției Bragg în radiocristalografie. Este însă util să se stabilească o relație directă între unghiurile de difracție și constantele celulei unitare. În cele ce urmează vor fi considerate numai sisteme ale căror axe sînt ortogonale (sistemul cubic, tetragonal și ortorombic). Pe cale geometrică se poate arăta [1]) că pentru aceste sisteme distanța d_{hkl} dintre planele adiacente dintr-un set de plane paralele reprezentate prin indicii lui Miller h, k, l este dată de relația:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}, \qquad \text{(II, 2—2)}$$

[1]) A se vede spre exemplu: J. M. Bijvoet, the late N. H. Kolkmeyer, C. H. Macgillavry, „X-Ray Analysis of Crystals", London, 1951, p. 21 și 236. A. Guinier, „Théorie et technique de la radiocristallographie", Paris, 1964, p. 115.

în care a, b, c au semnificările cunoscute. În sistemul cubic $a=b=c$ și relația devine [1]):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Totodată se poate arăta că între parametrii lui Laue și Bragg există relațiile [2]):

$$h_1 = nh, \quad h_2 = nk, \quad h_3 = nl. \qquad \text{(II, 2—3)}$$

Înlocuind expresia distanței d_{hkl} în (II, 2—1) și ținînd seamă de (II, 2—3) rezultă:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{h_2^2}{b^2} + \frac{h_3^2}{c^2}\right), \qquad \text{(II, 2 — 4)}$$

iar pentru sistemul cubic:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2).$$

Ecuația (II, 2 — 4) se poate deduce și din condițiile de difracție ale lui Laue. În adevăr, împărțind relațiile (II, 1 — 1) respectiv prin a, b, c, ridicînd la pătrat și însumînd rezultatele se obține:

$$(\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma) + (\cos^2\alpha_0 + \cos^2\beta_0 + \cos^2\gamma_0) - 2(\cos\alpha\cos\alpha_0 + \cos\beta\cos\beta_0 +$$

$$+ \cos\gamma\cos\gamma_0) = \lambda^2\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{h_2^2}{b^2} + \frac{h_3^2}{c^2}\right).$$

În cazul axelor ortogonale:

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1, \quad \cos^2\alpha_0 + \cos^2\beta_0 + \cos^2\gamma_0 = 1,$$

$$\cos\alpha\cos\alpha_0 + \cos\beta\cos\beta_0 + \cos\gamma\cos\gamma_0 = \cos 2\vartheta,$$

2ϑ fiind unghiul dintre cele două direcții (α, β, γ) și $(\alpha_0\,\beta_0\,\gamma_0)$. Înlocuind în ecuația precedentă rezultă:

$$2 - 2\cos 2\vartheta = 2(1 - \cos 2\vartheta) = 2[1 - (\cos^2\vartheta - \sin^2\vartheta)] = 4\sin^2\vartheta = \lambda^2\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{h_2^2}{b^2} + \frac{h_3^2}{c^2}\right).$$

Se regăsește ecuația (II, 2 — 4).

Dacă axele sistemului nu sînt ortogonale, partea dreaptă a ecuației (II, 2—4) conține termeni pătratici micști. Se obțin, în general, expresii complicate. Pentru un cristal triclinic, spre exemplu, se găsește relația:

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4D^2}[b^2c^2\sin^2\alpha h_1^2 + c^2a^2\sin^2\beta h_2^2 + a^2b^2\sin^2\gamma h_3^2 + 2a^2bc(\cos\beta\cos\gamma -$$

$$-\cos\alpha)h_2h_3 + 2b^2ca(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)h_3h_1 + 2c^2ab(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)h_1h_2], \qquad \text{(II, 2—5)}$$

---

[1]) Pentru celelalte sisteme, expresiile distanței d_{hkl} sînt date în Apendice III.

[2]) Pentru demonstrație: J. M. Bijvoet, te late N. H. Kolkmeyer, C. H. Macgillavry, op. cit., p. 21. L. Bragg, op. cit. p. 19.
Prin indicii hkl se notează curent atît fețele cristalelor cît și reflexiile $h_1\,h_2\,h_3$, notație de care ne vom folosi frecvent în paginile următoare.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

unde :

$$D = abc\sqrt{1 + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma}.$$

Dată fiind importanța formulei Bragg, cîteva observații asupra sa sînt utile. Mai întîi, la demonstrarea acestei formule nu s-a ținut seamă de faptul că indicele de refracție al cristalului este diferit de unitate. Corecția care ar urma să fie adusă formulei este însă foarte mică [1]), de ordinul 10^{-5}, putînd conta numai în măsurătorile foarte precise de spectroscopie.

Deoarece în expresia (II, 2—1) $\sin\vartheta < 1$, urmează că pentru a se produce reflexia unui fascicul de lungime de undă λ de pe un plan reticular de separare d, trebuie ca $\lambda < 2d$. Razele X au în adevăr lungimi de undă comparabile cu distanțele dintre planele reticulare, adică cu distanțele interatomice din cristal. Această împrejurare explică reușita difracției razelor X prin cristale și importanța pe care și-au cîștigat-o metodele de cercetare a cristalelor cu ajutorul razelor X.

3. CAZUL MAI MULTOR ATOMI ÎN CELULA UNITARĂ

Pînă acum au fost considerate rețele simple în care nodurile reticulare singure erau ocupate de atomi. În cazul general, celula elementară conține însă mai mulți atomi. În acest caz cristalul poate fi privit ca format prin suprapunerea unui număr de rețele simple, unele deducîndu-se din altele prin translație. Dacă raza X incidentă nu îndeplinește condiția (II, 1—1) pentru o reflexie selectivă, undele difuzate de atomii din nodurile fiecăreia din rețele se anihilează prin interferență și unda difuzată de întregul cristal va fi astfel nulă. Deci nici pentru cristalul cu celule formate din mai mulți atomi nu pot exista alte direcții de reflexie în afara celor ce corespund unei rețele simple. Complicarea celulei elementare nu are influență asupra poziției fasciculelor de difracție. Dacă însă aceasta nu poate da naștere la noi fascicule difractate, în schimb ea poate face *să dispară* unele din cele ce existau în difracția rețelelor simple.

Pentru tratarea dispariției unora din fasciculele de difracție ar trebui abordată problema generală *a intensității* fasciculelor difractate. Această problemă va fi considerată ulterior. Aici vom urma o cale mai simplă.

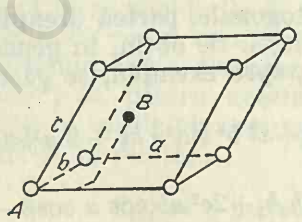


Fig. II—6. — Diferența de fază dintre razele difractate de A, B : $\rho h_1 + \sigma h_2 + \tau h_3$.

În acest scop să considerăm un cristal format prin întrepătrunderea a două rețele simple, ocupate respectiv de atomii A și B : fig. II—6. Față de atomul A, atomul B este deplasat cu o fracțiune ρ din muchia a în

[1]) A. Guinier, op. cit., p. 97.

direcția x, cu $\sigma\, b$ în direcția y și cu $\tau\, c$ în direcția z. Se cere determinarea efectului suprapunerii razelor împrăștiate de atomii A, B în diferite direcții, adică difracția unei celule unitare.

Pentru difracția hkl diferența de drum dintre razele difractate de atomii succesivi în direcțiile x, y, z este respectiv egală cu $h\,\lambda$, $k\,\lambda$, $l\,\lambda$. Deplasarea atomului B cu $\rho\, a$ micșorează drumul corespunzător cu $\rho\, h\,\lambda$ și la fel $\sigma\, b$ și $\tau\, c$ cu $\sigma\, k\,\lambda$ și $\tau\, l\,\lambda$. Diferența de fază φ dintre razele difractate de A și B ia astfel valoarea (în perioade):

$$\varphi = \rho\, h + \sigma\, k + \tau\, l. \qquad \text{(II, 3—1)}$$

Dacă φ este exprimat în grade sau radiani în loc de perioade, trebuie adaos factorul $2\,\pi$.

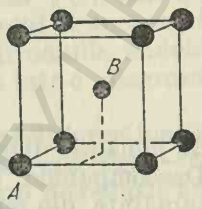


Fig. II—7. — Rețea cubică cu corp centrat.

Să aplicăm acest rezultat la cîteva exemple simple. Să începem cu rețeaua cubică cu corp centrat care se întîlnește la diferite metale (Li, Na, K, Cr...): fig. II—7. Reiese imediat din figură că în acest caz $\rho = \sigma = \tau = \frac{1}{2}$ și diferența de fază (în perioade) dintre atomii A și B devine:

$$\varphi = \frac{1}{2}(h + k + l). \qquad \text{(II, 3—2)}$$

Dacă $h + k + l$ este număr par, undele împrăștiate de atomii A, B sînt în fază și dau naștere la fascicule de reflexie. Cînd $h + k + l$ este impar undele sînt în opoziție de fază și se anulează: reflexiile de ordin impar 1, 3, 5,... sînt deci *suprimate*.

O structură asemănătoare se întîlnește la CsCl în care ambele feluri de atomi ocupă nodurile cîte unei rețele simple, o specie ocupînd centrele celulelor din cealaltă specie: fig. II—8. Formula (II, 3—2) este aplicabilă și acestei structuri. Dar spre deosebire de cazul precedent puterea de împrăștiere a undelor fiind aproximativ proporțională cu numărul electronilor din atom, ea diferă de la cesiu la clor.

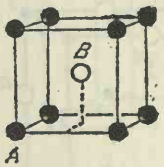


Fig. II—8. — Celula unitară a clorurii de cesiu.

În acest caz nu are loc, pentru $h + k + l$ impar, o anihilare completă a undelor difractate ci o slăbire a acestora: reflexiile de ordin impar 1, 3, 5 ... nu mai dispar ci doar slăbesc.

Cele mai multe metale cristalizează în rețele cubice cu fețe centrate (Cu, Ag, Au, Al, Pb, Fe...): fig. II—9. Ele pot fi privite ca formate din

patru rețele simple, congruent paralele, aranjate astfel ca plecînd de la oricare din aceste rețele, centrii planelor din cub se găsesc ocupați de atomi. De la prima rețea A, la una din rețelele B, C, D se ajunge printr-o translație

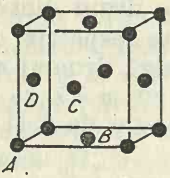


Fig. II—9.—Rețea cubică cu fețe centrate.

de jumătate diagonală adiacentă din față din cele trei plane ale cubului. Descompunînd fiecare din aceste translații în cîte două componente de jumătate din parametrul de rețea în direcția muchiilor celulei, se obține pentru cele patru faze corespunzătoare :

$$0, \frac{1}{2}(h+k), \frac{1}{2}(k+l), \frac{1}{2}(l+h), \qquad \text{(II, 3—3)}$$

în care faza razei difractată de atomii de la colțuri este pusă egală cu zero. Pentru a obține intensitatea reflexiei corespunzătoare la *hkl*, trebuie suprapuse cele 4 unde, care corespund celor 4 atomi din celulă, de aceeași amplitudine dar de fazele date mai înainte.

Se vede imediat că valoarea fazelor din (II, 3—3) este un întreg cînd cele trei numere *hkl* sînt toate pare sau toate impare. În acest caz undele difractate de atomii din rețeaua complexă sînt în fază. Cînd indicii *hkl* sînt micști, două din diferențele de fază sînt numere pare și două numere impare de semiperioade : fasciculele difractate de primele două rețele sînt opuse în fază cu cele difractate de celelalte două și reflexiile dispar.

În figura II—10 este reprezentată structura cubică a clorurii de sodiu. Particulele de sodiu și clor alternează pe muchiile celulei. Pentru a deriva formule pentru intensitățile reflexiilor, modelul poate fi descris în felul următor :

— particulele de sodiu formează o rețea cubică cu fețe centrate,

— la fel particulele de clor,

— cele două rețele sînt deplasate relativ una la alta cu jumătate din spațiul diagonal.

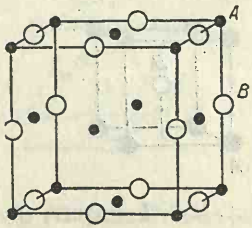


Fig. II—10.—Rețeaua clorurii de sodiu.

Grație primelor două cerințe nu apar reflexii pentru indicii *hkl* micști. Conform ultimei condiții diferența de fază pentru reflexia cu *hkl* par este egală cu un număr par iar pentru cele *hkl* impar cu un număr impar de semiperioade. În prima grupă de reflexii, undele difractate de

particulele de clor și sodiu sînt în fază pe cînd în a doua grupă ele sînt în opoziție. Din cauza diferenței dintre numărul de electroni din cele două particule, nu are loc o dispariție completă a fasciculului reflectat în cazul din urmă, ci numai o slăbire a reflexiei.

Pînă acum au fost considerate structuri cubice simple în care atomii unei celule erau deplasați exact cu jumătate din muchia celulei într-una sau mai multe direcții ale axelor. În ecuația (II, 3—2) faza φ era limitată la un număr par ori impar de semiperioade. În cazul general al unei celule triclinice ρ, σ, τ au valori iraționale arbitrare și amplitudinile undelor împrăștiate de atomii din celule trebuie adunate vectorial într-o diagramă vectorială plană.

În lumina rezultatelor obținute mai sus se pot stabili următoarele absențe caracteristice de reflexii pentru tipurile de rețele Bravais (fig. I—6).

La cele șase rețele primitive P, nu lipsește nici un grup de reflexie *hkl*.

La cele trei rețele cu corp centrat lipsesc reflexiile *hkl* pentru care $h+k+l$ este număr impar.

La cele două rețele cu fețe centrate F, lipsesc reflexiile *hkl* pentru cazul cînd *hkl* sînt numere mixte (pare și impare).

La cele două rețele cu bazele centrate C lipsesc reflexiile *hkl* cînd $h+k$ este impar.

În considerațiile de mai înainte ne-am raportat la rețelele Bravais pentru a stabili reflexiile absente. Într-o analiză structurală se urmează calea inversă : alcătuind tabloul reflexiilor unui cristal, se determină rețeaua Bravais din reflexiile absente [1]).

S-a menționat în § I, 2 că axele elicoidale și planele glisante de reflexie prezente în structura internă a cristalului nu pot fi puse în evidență prin metode macroscopice dar pot fi relevate prin difracția razelor X. În adevăr, așa cum vom arăta în cele ce urmează, ele determină absențe sistematice de reflexii.

Să considerăm, spre exemplu, o axă elicoidală cuaternară orientată în direcția z de translație $\frac{1}{4}$: fig. II—11. Valorile z ale pozițiilor atomice p, q, r, s sînt respectiv τ, $\tau+\frac{1}{4}$, $\tau+\frac{1}{2}$, $\tau+\frac{3}{4}$. În reflexia 001 undele difractate de atomii p și r sînt în opoziție. În același

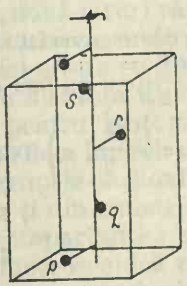


Fig. II — 11. — Structuri cu axă elicoidală cuaternară paralelă cu (001).

[1]) Metodele experimentale de analiză a cristalelor sînt descrise în lucrări de specialitate dintre care menționăm :

G. L. Clark, „Les rayons X et leurs applications", Paris, 1961, p. 423.

A. Guinier, op.cit., p. 157.

J. M. Bijvoet și colab., op.cit., p. 26.

D. Bally și colab., op. cit. p. 120.

G. Mastacan, A. Ciocănel, „Studiul cristalelor cu raze X, București, 1962, p. 253.

fel efectele de difracție q și s se anulează. Același rezultat este valabil pentru oricare reflexie bazală impară deoarece undele reflectate de punctele separate prin distanța $\frac{1}{2}c$ au o diferență de fază egală cu un semiîntreg.

În reflexia 002, undele difractate de atomii p și q sînt în opoziție de fază $\left(\frac{1}{4}l=\frac{1}{2}\right)$ precum și cele difractate de atomii r și s. Reflexiile 001 cu $l = 2\ (2n + 1)$ sînt absente dar undele pentru care $l = 4n$, difractate de totalitatea atomilor, sînt în fază.

Tot astfel, în cazul axelor elicoidale binare, ternare... reflexiile se reduc la o jumătate, o treime etc... De observat că componentele elicoidale apar numai în reflexii prin plane normale pe axa elicoidală. Altfel, pentru alte reflexii, diferențele de fază sînt determinate de distanțele punctelor p, q, r, s la axa elicoidală ($\rho h + \sigma k$) și nu mai apar relații generale care să poată da naștere la o absență sistematică de reflexii.

Absența de reflexie permite de asemenea determinarea planelor glisante și a componentelor lor. Să considerăm, spre exemplu, o celulă în care planul (001) este un plan glisant cu translația $\frac{b}{2}$: fig. II—12*a*. În urma reflexiei prin acest plan și a translației $\frac{b}{2}$, un atom așezat în $p(\rho, \sigma, \tau)$ se repetă în $q\left(\rho, \sigma+\frac{1}{2}, \tau\right)$. Diferența de fază φ dintre razele difractate de p și q în reflexia hkl are valoarea:

$$\varphi = \frac{1}{2}k + 2\tau l. \qquad \text{(II, 3—4)}$$

Această diferență de fază duce la o absență sistematică de reflexii cînd parametrul atomic nedeterminat τ este eliminat, făcînd $l = 0$. Atunci, dintre reflexiile $hk0$, cele pentru care k este impar sînt absente.

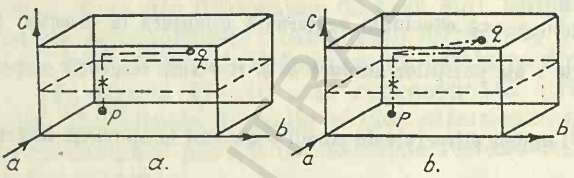


Fig. II—12. — Structuri cu plane glisante paralele cu (001). *a*) Translație b/2 în direcția axei b ; *b*) translație 1/2 $(a + b)$.

În figura II—12*b* este reprezentat cazul cînd (001) rămînînd ca plan glisant, translația este diferită și egală cu $\frac{1}{2}(a + b)$. Prin operația de reflectare-alunecare, un atom $p(\rho, \sigma, \tau)$ se repetă în $q\left(\rho+\frac{1}{2}, \sigma+\frac{1}{2}, \tau\right)$. Diferența de fază φ devine acum:

$$\varphi = \frac{1}{2}(h+k) + 2\tau l. \qquad \text{(II, 3—5)}$$

Eliminînd nedeterminarea cauzată de τ, făcînd $l = 0$, rezultă că au loc absențe de reflexii pentru $(h + k)$ impar.

În rezumat, din corelația existentă între absența reflexiilor și elementele de simetrie (plane glisante, axe elicoidale), acestea din urmă pot fi deduse din cunoașterea absențelor și invers [1]).

[1] Un tablou de corelație este dat de P. J. Wheatley: op. cit., p. 126.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4. APLICAȚII: DETERMINAREA NUMĂRULUI DE MOLECULE DINTR-O CELULĂ, A GRUPULUI SPAȚIAL ȘI A STRUCTURII MOLECULARE

Am arătat în § II, 2 cum pot fi deduse dimensiunile și volumul celulei cristaline din direcțiile de difracție (caracterizate prin unghiul ϑ). Din volumul celulei se poate deduce un element important de structură : numărul particulelor (atomi, molecule) care revin unei celule. În adevăr, dacă v este volumul celulei iar ρ densitatea cristalului, produsul $N \rho v$, în care N este numărul lui Avogadro, reprezintă masa particulelor din N celule. Aceasta este egală cu produsul dintre numărul n de particule dintr-o celulă și ponderea lor moleculară M :

$$N \rho v = n M.$$

De aici rezultă imediat numărul particulelor dintr-o celulă :

$$n = \frac{N \rho v}{M}. \qquad \text{(II, 4—1)}$$

Aceste rezultate pot fi utilizate de asemenea la corectarea ponderii moleculare cînd se cunoaște valoarea sa aproximativă. Sării acide de potasiu, spre exemplu, a acidului p-hidroxibenzoic i se atribuie formula $KH(C_7H_5O_3)_2$ la care corespunde ponderea moleculară 314, 3. În celula unitară, care este monoclinică, $a = 16{,}4$ Å, $b = 3{,}82$ Å, $c = 11{,}3$ Å, $\beta = 92{,}5°$, ceea ce duce la $v = 700$ Å^3. Știind că densitatea cristalului este 1,55 g cm^{-3}, se calculează $N\rho v = 660$. Cristalul conține două molecule de sare acidă într-o celulă dar diferența dintre 660 și $2 \times 314{,}3$ este prea mare. Ea se datorește faptului că molecula de p-hidroxibenzoat acid de potasiu este hidratată, revenindu-i formula $KH(C_7H_5O_3)_2H_2O$ și o pondere moleculară egală cu 332,3. Diferența dintre 664,6 — dublul valorii corectate — și 660 este acum plauzibilă.

În unele cazuri, dimensiunile celulei unitare pot da informații prețioase privind forma moleculei și aranjamentul atomilor care o formează. Astfel, în celulele unitare ale acizilor grași, două laturi rămîn aproape constante ($a \sim 9{,}5$ Å, $b \sim 4{,}9$ Å) în timp ce a treia, cu mult mai lungă (ajunge spre exemplu la 51 Å pentru acidul stearic) crește cu 127 Å la adăugarea unei grupe CH_2. Este tocmai jumătate din distanța dintre atomii alternativi de carbon din zig-zagul plan adoptat pentru lanțurile parafinice normale. Moleculele acestor acizi sînt orientate de-a lungul direcției c, formînd dimeri legați prin punți de hidrogen între grupele carboxilice [1]).

Din absența sistematică a reflexiilor și din simetria macroscopică se pot deduce alte informații de structură importante : rețeaua Bravais și grupul spațial de simetrie. Dar simetria macroscopică nu este totdeauna complet cunoscută. Razele X, pe de altă parte, nu pot releva direct prezența unor elemente de simetrie cum sînt centrele de inversiune și planele de reflexie deoarece aceste elemente nu dau naștere la absențe speciale de reflexii. În asemenea condiții rămîn alte posibilități pentru determinarea grupurilor spațiale.

---

[1]) Vol. I, 1, p. 214. A se vedea și § II, 7.

Există numai 70 grupuri spațiale de simetrie care pot fi recunoscute din absențele sistematice de reflexii.

Cunoașterea grupurilor spațiale de simetrie dă uneori informații privind structura moleculară. Spre exemplu, bifenilul cristalizează în celule aparținînd grupului spațial $P2_1/a$. În notația Hermann-Mauguin P reprezintă celula primitivă. Prezența simbolului pentru numai o axă binară implică sistemul monoclin. Restul indicilor arată prezența unei axe elicoidale binare și a unui plan glisant a, perpendicular pe axa elicoidală.

În acest grup, un atom plasat într-o poziție oarecare x, y, z din celulă dă naștere, prin reflexie și inversiune, la alte trei poziții: $-x, -y, -z$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z$ și $\frac{1}{2}-x, y, -z$. Zicem că atomul are o *poziție cuaternară*. Din volumul celulei și densitatea cristalului rezultă prezența a două molecule de bifenil într-o celulă. În consecință jumătate de molecule trebuie să constituie *unitatea asimetrică* — porțiunea minimă de materie de la care întregul cristal ar putea fi dezvoltat prin operații de simetrie. Cele două jumătăți ale moleculei trebuie să stea în același raport ca x, y, z la $-x, -y, -z$: molecula posedă un centru de simetrie. Acest rezultat confirmă formula moleculei de bifenil. Molecula constînd din două nuclee benzenice, se poate deduce că nucleele sînt coplanare.

Naftalina cristalizează în grupul spațial $P2_1/c$, cu două axe elicoidale binare, un plan glisant și un centru de simetrie. Determinările de densitate arată că în celula unitară se găsesc două molecule de naftalină. În acest caz unitatea asimetrică nu poate fi întreaga moleculă ci jumătatea sa și cele două jumătăți trebuie să fie legate de elementele de simetrie din grupul spațial. Ele nu pot fi raportate la axa elicoidală sau la planul glisant deoarece ambele implică translații. Moleculele trebuie deci astfel plasate în celula unitară ca centrul de simetrie al moleculei să coincidă cu centrul de simetrie al celulei. Se zice că molecula se află în *poziție specială*, care ori de cîte ori se prezintă, molecula trebuie să posede simetrie de un oarecare fel. Determinarea grupului spațial nu ne-a relevat completa simetrie a moleculei de naftalină care este $D_{2h}(m\,m\,m)$ dar ne-a indicat un punct util de plecare. Naftalina și antracenul au format primele exemple de molecule organice a căror structură a fost abordată cu ajutorul razelor X [1]). În figura II — 13 este redată structura celor două hidrocarburi.

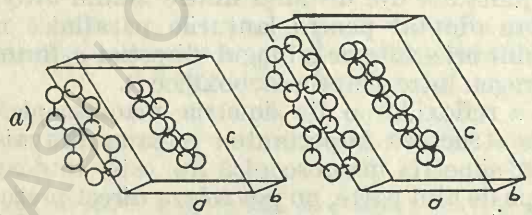


Fig. II — 13. — Structura naftalinei (*a*) și antracenului (*b*).

Benzenul și mai multe azine, ale căror formule sînt date în figura II — 14, au fost studiate prin difracția razelor X. În toate cazurile grupurile spațiale au dat unele informații privind simetria moleculară. Rezul-

[1]) W. H. Bragg, *Proc. Phys. Soc. London*, **34**, 33 (1921); **35**, 127 (1922).

tatele [1]) sînt redate în tabloul II—1; ultimele două coloane arată că simetria moleculară este frecvent superioară simetriei cristalografice. Se întîlnesc însă și cristale cu simetria mai mare decît moleculele corespunzătoare. Așa este cristalul compusului *p*-clorbrombenzen, din care două molecule cristalizează în grupul spațial $P2_1/c$ cu un centru de simetrie pe care *p*-clorbrombenzenul nu-l poate avea.

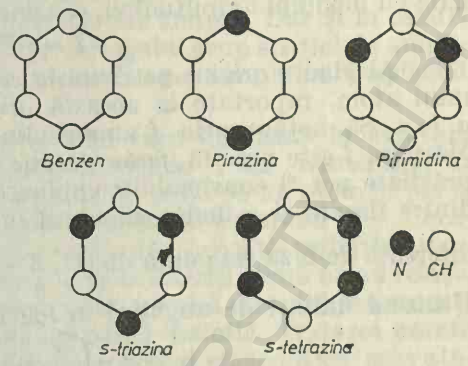


Fig. II—14. — Benzenul și azinele.

Dacă pozițiile reflexiilor razelor X și absența unor reflexii ne pot furniza unele date privitoare la forma și dimensiunile celulei unitare și uneori despre elementele de simetrie ale moleculelor, ele nu ne pot da informații despre lungimea legăturilor și distanțele dintre atomii din moleculă. Numai în cazul metalelor și cristalelor ionice, aceste distanțe se obțin imediat, ele fiind egale cu latura celulei.

TABLOUL II—1

Date privind simetria benzenului și a unor azine

Molecula	Grupul spațial	Nr. moleculelor în celula unitară	Multiplicitatea	Simetria cristalină	Simetria molec. reală
Benzen	*Pbca*	4	8	$S_2(\bar{1})$	D_{6h} (6/*m m m*)
Pirazină	*Pmnn*	2	8	C_{2h} (2/*m*)	D_{2h} (*m m m*)
Pirimidină	*Pna*	4	4	nu are	C_{2v} (*m m*)
s. Triazină	$R\,\bar{3}\,c$	2	12	D_3(32)	D_{3h} ($\bar{6}$ 2 *m*)
s. Tetrazină	$P2_1/c$	2	4	$S_2(\bar{1})$	D_{2h} (*m m m*)

Pentru a obține parametrii moleculari, trebuie procedat la determinarea *intensității* unui mare număr de reflexii ale razelor X. Intensitatea razelor X reflectate va forma cuprinsul aliniatului următor.

5. INTENSITATEA REFLEXIILOR RAZELOR X. DETERMINAREA PARAMETRILOR MOLECULARI

În studiul structurii moleculelor prin difracția razelor X se pune problema să se stabilească o relație între intensitatea razelor provenite de la un set de plane cristalografice *h k l* și distribuția atomilor în aceste plane. În acest scop, să observăm că atomii dintr-o unitate de structură împrăștie

[2]) P. J. Wheatley, op.cit., p. 139.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

radiația X incidentă și contribuția acesteia la formarea fasciculului difractat, de indicii *hkl*, este rezultanta undelor de difracție ale atomilor. Expresia generală a acestei rezultante, $F(hkl)$, este denumită *amplitudine de structură* [1]) sau *factor de structură*. Intensitatea fasciculului este proporțională cu modulul amplitudinii, considerată cantitate complexă :

$$I \sim |F(hkl)|^2. \qquad \text{(II, 5—1)}$$

Alegînd o origine potrivită în celula unitară, fie x, y, z coordonatele unui atom, raportate la această origine și luate paralel cu lungimile a, b, c. Să notăm prin f amplitudinea undei împrăștiate de un atom. Mărimea f este numită *factor atomic* de împrăștiere. Diferitele unde împrăștiate pot fi convenabil combinate ținînd seamă de diferența de fază dintre fiecare și o undă standard împrăștiată chiar de origine. Această diferență de fază este dată de (II, 3—1) în care $\rho = \frac{x}{a}$, $\sigma = \frac{y}{b}$, $\tau = \frac{z}{c}$. Utilizînd unități de unghiuri în loc de perioade, expresia fazei devine :

$$\varphi = 2\pi\left(\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l\right). \qquad \text{(II, 5—2)}$$

Amplitudinea de structură $F(hkl)$ este deci rezultanta unui număr de unde, fiecare din acestea de amplitudinea f și de faza φ în raport cu originea. Rezultanta considerată poate fi evaluată după regula curentă de compunere a vectorilor.

Amplitudinea $F(hkl)$ poate fi adecuat exprimată utilizînd cantități complexe :

$$F(hkl) = \Sigma f\, e^{2\pi i\left(\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l\right)}. \qquad \text{(II, 5—3)}$$

Însumarea trebuie extinsă asupra atomilor din celula unitară. Intensitatea fasciculului difractat devine deci :

$$I \sim |F(h\,kl)|^2 = \left[\Sigma f \cos 2\pi\left(\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l\right)\right]^2 + \left[\Sigma f \sin 2\pi\left(\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l\right)\right]^2. \qquad \text{(II, 5—4)}$$

Pentru concretizare să considerăm o structură formată dintr-o rețea atomică cu fețe centrate, cu originea într-unul din atomi. Ceilalți atomi din rețea ocupă pozițiile $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$.

Termenii în sinus fiind nuli, amplitudinea de structură ia forma :

$$F(hkl) = f\left[\cos(0) + \cos 2\pi\left(\frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right) + \cos 2\pi\left(\frac{h}{2} + \frac{l}{2}\right) + \cos 2\pi\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2}\right)\right]$$

sau, aplicînd regulile din trigonometrie :

$$F(hkl) = 4\,\mathrm{f} \cos\pi(h+k+l)\cos\frac{\pi}{2}(k+h)\cos\frac{\pi}{2}(h+k)\cos\frac{\pi}{2}\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2}\right). \qquad \text{(II, 5—3')}$$

[1]) Uneori se dă această denumire modulului funcției $F(hkl)$.

Acest rezultat conține regulile reflexiilor posibile de la o rețea cu fețe centrate. Intensitatea reflexiilor este diferită de zero dacă $k+l$, $h+l$, $h+k$ sînt toate pare, ceea ce implică condiția ca să fie toate numere pare sau toate impare. În acest caz amplitudinea $F(hkl)$ ia valoarea $4f$.

Rețeaua cu fețe centrate reprezintă un caz simplu. Dar și în cazuri complicate, poate fi exprimată contribuția întregului grup spațial la amplitudinea de structură, a cărei expresie poate fi apoi simplificată aplicînd reguli trigonometrice.

Trecînd acum la analiza noilor mărimi care figurează în expresia (II, 5—3), să considerăm mai întîi factorul atomic f. Să reamintim, în acest scop, că atunci cînd un fascicul de raze X cade pe un atom, o parte din radiația împrăștiată are — ca urmare a efectului Compton [1]) — o lungime de undă mai mare decît radiația incidentă. Această radiație nu ia parte la difracție deoarece undele provenite de la diferiți atomi nu au relație de fază. Cealaltă parte din radiația împrăștiată, numită *coerentă*, are aceeași lungime de undă ca și radiația incidentă și o fază definită. Tratarea exactă a difracției trebuie să se bazeze pe o formulă privind eficiența cu care atomii individuali împrăștie unde coerente, singurele care interferează.

Razele X sînt împrăștiate aproape numai de electronii extranucleari din atomi și împrăștierea poate fi calculată exact numai printr-o tratare cuanto-mecanică. Cum însă și metoda clasică conduce la rezultate acceptabile pentru evaluarea eficienței împrăștierii, ne vom referi numai la această metodă. Potrivit teoriei electromagnetice clasice, cînd o undă de amplitudine A cade pe un electron de masă m acesta împrăștie o undă a cărei amplitudine la distanța r de sursă este dată de expresia :

$$\frac{A}{r}\frac{e^2}{mc^2}\cos 2\vartheta,$$

în care 2ϑ este unghiul dintre raza incidentă și raza împrăștiată.

Unda împrăștiată de un atom va fi rezultanta contribuției fiecăruia din electronii săi constituenți. Pentru unghiul 2ϑ foarte mic, undele difractate sînt aproape în fază deoarece electronii sînt distribuiți într-un spațiu comparabil cu lungimea de undă a radiației X și deci drumul traversat de radiația incidentă și împrăștiată rămîne practic același pentru electroni. Rezultanta este astfel de Z ori efectul unui electron, Z fiind numărul de electroni din învelișul atomic. Cînd unghiul de împrăștiere 2ϑ crește, undele ies continuu din fază și rezultanta se reduce la valoarea :

$$f\frac{A}{r}\frac{e^2}{mc^2}.$$

Factorul atomic f este o funcție de unghiul de împrăștiere ; el se apropie de Z cînd ϑ este mic și se micșorează cînd ϑ crește.

În tratarea cuanto-mecanică, atomul este privit ca o atmosferă de electroni care înconjură nucleul, densă spre centru și rarefiindu-se repede

[1]) Vol. I, 1 p. 237.

spre marginile nucleului, formînd o unică unitate de împrăștiere. Densitatea electronilor din jurul nucleului a fost calculată de Hartree. Numărul electronilor care se găsesc în pătura sferică cuprinsă între razele r și $r + dr$, poate fi exprimat prin relația $U(r)\,dr$, în care $U(r)$ depinde numai de r. Factorul atomic este redat prin cunoscuta expresie din optică :

$$f = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin \varphi}{\varphi} dr, \qquad \text{(II, 5—5)}$$

în care : $\varphi = \dfrac{4 \pi r \sin \vartheta}{\lambda}$.

Cînd $\dfrac{\sin \vartheta}{\lambda}$ este mic, $\dfrac{\sin \varphi}{\varphi}$ se apropie de unitate și factorul atomic se reduce la integrala :

$$\int_0^\infty U(r)\, dr,$$

care este egală cu numărul total de electroni din atom. Cînd ϑ crește, f scade, așa cum s-a arătat și mai înainte. Pentru un atom dat, f depinde numai de $\dfrac{\sin \vartheta}{\lambda}$ iar curba obținută reprezentîndu-l în funcție de $\dfrac{\sin \vartheta}{\lambda}$ redă, pentru atomul considerat, împrăștierea pentru toate unghiurile și toate lungimile de undă.

În „International Tables for X-ray Crystallography" sînt date valorile factorilor atomici după Hartree, Pauling-Sherman și Thomas-Fermi În tabloul II — 2 este dată lista de valori pentru un număr de elemente care intervin în analiza de structură a silicaților [1]).

TABLOUL II—2

Factorii atomici pentru cîteva elemente

$\frac{\sin \vartheta}{\lambda} 10^{-8}$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3
Diamantul	6	5,3	4,2	2,9	2,1	1,8	1,6							
Grafitul	6	5,2	3,0	2,0	1,3	0,8	0,5							
Oxigenul	8	8,0	5,8	3,7	2,5	1,7	1,1	0,7	0,5	0,4	0,3			
Fluorul	9	8,6	6,6	4,8	3,3	2,4	1,7	1,2	0,9	0,6	0,5	0,4		
Sodiul	11	9,5	8,0	6,4	4,8	3,6	2,6	2,0	1,5	1,2	0,9	0,7	0,6	
Magneziul	12	10,4	8,5	7,0	5,5	4,2	3,2	2,5	1,9	1,5	1,2	1,0	0,8	
Aluminiul	13	10,6	9,8	7,5	6,1	4,9	3,9	3,0	2,4	1,9	1,5	1,2	1,1	1,0
Siliciul	14	11,2	9,6	8,0	6,6	5,5	4,4	3,6	2,9	2,4	1,9	1,6	1,4	1,3
Clorul	17	15,2	11,6	9,2	7,6	6,4	5,3	4,4	3,7	3,0	2,5	2,1	1,7	1,5
Potasiul	19	16,9	13,0	10,5	8,6	7,2	6,0	5,1	4,3	3,7	3,1	2,6	2,2	2,0
Calciul	20	17,6	13,8	11,1	9,1	7,6	6,4	5,5	4,6	4,0	3,4	2,9	2,6	2,3
Ferul	26	22,6	18,0	14,9	12,5	10,7	9,3	8,2	7,2	6,3	5,6	4,9	4,3	3,7
Cesiul	55	50,7	43,8	37,6	32,4	28,7	25,8	23,2	20,8	18,8	17,0			

[1]) G. L. Clark, op.cit., p. 524; tabele mai complete în L. Bragg, op.cit., p. 329, Apendice IV.

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Factorul atomic poate fi determinat și experimental, măsurînd fasciculele difractate la cristale simple cum sînt cristalele de CsCl. În acest caz, dacă se iau pentru cesiu coordonatele 0 0 0, clorului îi revin coordonatele $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ și ecuația (II, 5—3) ne dă :

$$I \sim ((f_{Cs^+} + f_{Cl^-})^2 \ldots (h + k + l) \text{ par}, \qquad \text{(II, 5—6)}$$

$$I \sim (f_{Cs^+} - f_{Cl^-})^2 \ldots (h + k + l) \text{ impar}, \qquad \text{(II, 5—7)}$$

f_{Cs+} și f_{Cl-} fiind factorii atomici ai celor doi ioni din celula unitară. Din măsurarea intensităților fasciculelor difractate se pot deduce valorile celor doi atomi. Se găsește o bună concordanță între valorile calculate și experimentale.

Pentru edificarea unei teorii a intensității fasciculelor de raze X difractate de un cristal trebuie să se țină seama de faptul că cristalele, departe de a avea o structură omogenă perfectă, constau în realitate dintr-un mozaic de mici blocuri cristaline, înclinate cu mici unghiuri unele față de altele, la ale căror limite se întrerup regularitățile de structură. De aceea, unghiurile de reflexie eficiente pentru unele elemente din mozaic, nu mai sînt pentru alte elemente și deci eficiența reflexiei razelor X de pe suprafața unui cristal nu poate fi evaluată din compararea fasciculelor incident și reflectat ca pentru fața unei oglinzi. Printr-o asemenea metodă s-ar obține rezultate diferite de la un eșantilion cristalin la altul.

Pentru a ocoli dificultatea, Bragg procedează la rotirea cristalului într-un mic domeniu unghiular astfel ca raza reflectată să rămînă cuprinsă între $\vartheta_0 - \varepsilon$ și $\vartheta_0 + \varepsilon$, ϑ_0 fiind unghiul mediu de reflexie. Dacă pentru unghiul ϑ cristalul reflectă cantitatea $R(\vartheta)$ pe secundă, iar I este radiația incidentă pe secundă, măsurată în același fel, atunci mărimea ρ definită prin relația :

$$\rho = \int_{\vartheta_0-\varepsilon}^{\vartheta_0+\varepsilon} \frac{R(\vartheta)}{I}\, d\vartheta \qquad \text{(II, 5—8)}$$

reprezintă „*reflexia integrală*". Limitele $\vartheta_0 - \varepsilon$ și $\vartheta_0 + \varepsilon$ trebuie să ofere un interval suficient de mare de o parte și de alta a unghiului mijlociu de reflexie ϑ_0 pentru ca toate blocurile cristaline să contribuie la reflexie.

Pentru determinarea experimentală a reflexiei integrale cristalul este rotit cu o viteză unghiulară ω și într-o cameră de ionizare este recepționată energia E cînd cristalul trece prin domeniul de reflexie. Energia reflectată în intervalul de timp dt în care cristalul rotește cu unghiul $d\vartheta$ este $R(\vartheta)\, dt$ și cum $\omega = \frac{d\vartheta}{dt}$, rezultă :

$$E = \int_{\vartheta_0-\varepsilon}^{\vartheta_0+\varepsilon} \frac{R(\vartheta)}{\omega}\, d\vartheta = \rho \frac{I}{\omega}. \qquad \text{(II, 5—9)}$$

De aici expresia reflexiei integrale în funcție de date accesibile experienței :

$$\rho = \frac{E}{I}\omega. \qquad \text{(II, 5—10)}$$

Experiența a arătat că reflexia integrală prezintă o valoare reproductibilă pentru un cristal și independentă de eșantilionul utilizat.

Dacă blocurile dintr-un mozaic cristalin sînt suficient de mici, cristalul este denumit „ideal imperfect" și măsurătorile cantitative au un sens determinat cînd sînt efectuate pe un asemenea specimen. Reflexia pe fața unui cristal este dată atunci de expresia :

$$\rho(hkl) = \frac{1}{2\mu}\left[\left(\frac{Ne^2F(hkl)}{mc^2}\right)^2 \lambda^3 \frac{1}{\sin 2\vartheta}\,\frac{1+\cos^2 2\vartheta}{2}\right] \qquad \text{(II, 5—11)}$$

$\rho(hkl)$ este reflexia integrală definită mai înainte. Absorbția liniară a cristalului μ intră în formulă deoarece razele X pătrund în interiorul cristalului iar μ indică măsura în care straturile mai profunde contribuie la reflexie. N reprezintă numărul de celule unitare pe cm^3 iar $F(hkl)$ este amplitudinea sau factorul de structură. Factorul $\frac{1+\cos^2 2\vartheta}{2}$ este numit factor de polarizare și intervine fiindcă razele polarizate în planul de incidență sau în plan perpendicular pe acesta sînt diferit reflectate; $\frac{1}{\sin 2\vartheta}$, factorul lui Lorentz, este o măsură a timpului pe care-l pune un punct din rețeaua reciprocă pentru a traversa suprafața de reflexie. Celelalte mărimi au semnificări cunoscute.

Însemnînd prin Q paranteza mare din (II, 5—11) putem scrie :

$$\rho = \frac{Q}{2\mu}.$$

Pentru un cristal de volum V, așezat într-o radiație X de intensitate I_0 pe cm^2 rezultă următoarea reflexie integrală :

$$\rho = \frac{E}{I_0}\omega = QV. \qquad \text{(II, 5—12)}$$

Această formulă permite să se determine $F(hkl)$ pentru fiecare fascicul difractat prin tehnici experimentale descrise în lucrările de specialitate. Cu unele modificări, formula precedentă poate fi extinsă la studiul pulberilor cristaline.

Considerațiile și relațiile stabilite mai înainte sînt valabile la temperaturi joase. Odată cu ridicarea temperaturii reflexiile razelor X se deplasează și își diminuează intensitatea. Mișcările de vibrație ale particulelor din rețea (atomi, ioni) reduc deci valoarea factorului de structură $F(h_1h_2h_3)$. Expresia corectă a acestuia, stabilită de Debye și Bragg are forma :

$$F^+ = F_0 e^{-8\pi^2\overline{u}^2\frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2}}, \qquad \text{(II, 5—13)}$$

în care F_0 este factorul de structură care corespunde particulelor din rețea în stare de repaus. Dintre mărimile care figurează în formulă $\overline{u}^2$ reprezintă deplasarea pătrată medie a unui atom, perpendiculară pe planul de reflexie, presupusă aceeași pentru toate particulele din celulă. La temperaturi ridicate deplasarea $\overline{u}^2$ este proporțională cu temperatura absolută. Mărimea $8\pi^2\overline{u}^2$ este cunoscută sub numele de *factor de temperatură*

În urma introducerii noțiunilor și ecuațiilor de mai sus putem trece la schițarea metodelor aplicate în analiza cristalelor și determinarea parametrilor moleculari. Cea mai precisă metodă constă în utilizarea *măsurătorilor*

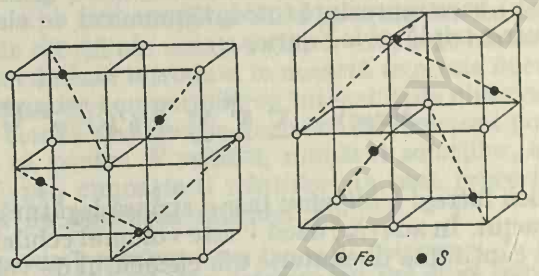


Fig. II—15. — Celula elementară a piritei FeS_2.

absolute prin care se înțelege determinarea experimentală a amplitudinii de structură $F(hkl)$ pentru un număr de plane cristaline, comparînd intensitățile incidente și difractate. Se postulează diferite aranjamente ale atomilor și se calculează, pentru fiecare structură, valorile factorului $F(hkl)$. Structura corectă este aceea pentru care se obține cea mai bună concordanță între valorile experimentale și calculate.

În tabloul II—3 sînt redate valorile factorului de structură $F(hkl)$ pentru pirită [1]) a cărei celulă elementară este reprezentată în figura II—15.

Metoda fiind laborioasă, este rezervată pentru determinarea unor structuri de interes deosebit.

TABLOUL II—3

Valorile experimentale și calculate ale factorului F pentru FeS_2

*h*00	*F*, exp.	*F*, calc.	*h h h*	*F*, exp.	*F*, calc.	*h h* 0	*F*, exp.	*F*, calc.
200	22,9	22,9	111	12,4	−13,1	220	18,2	17,2
400	1,5	− 1,4	322	16,1	15,0	440	21,9	23,5
600	6,2	5,8	333	14,6	−14,4	660	8,4	9,4
800	16,7	16,7	444	1,4	− 0,5	880	9,5	10,7
1 000	10,1	11,7	555	15,5	−14,5	—		
1 200	—	2,1	666	6,1	6,1	—		
—	—	—	777	5,2	− 5,7	—		—

În metoda schițată, aranjamentul atomilor în rețeaua cristalină era oarecum cunoscut, din care se puteau calcula intensitățile reflexiilor posibile. În general însă, pozițiile atomilor nu sînt cunoscute și în această situație sîntem confruntați cu problema inversă : dîndu-se intensitățile reflectate, să se determine pozițiile — aranjamentul — atomilor. Pentru rezolvarea acestei probleme Bragg a propus o metodă bazată pe utilizarea seri-

[1]) L. Bragg, op.cit., p. 61.

ilor Fourier, și practic structurile cristaline se determină după această metodă sau modificări ale acesteia.

Metoda se bazează pe faptul că materia dintr-un cristal, care împrăștie razele X, avînd o distribuție periodică tridimensională poate fi reprezentată prin seriile Fourier tridimensionale. În adevăr, densitatea $\rho\ (xyz)$ într-un punct de coordonate xyz, orientate paralel cu axele cristalului a, b, c, are aceeași valoare în punctul de coordonate $x + n_1a$, $y + n_2b$, $z + n_3c$, dacă n_1, n_2, n_3 sînt întregi. Se poate deci exprima densitatea $\rho(xyz)$, care reprezintă totodată numărul de electroni pe unitate de volum, printr-o triplă serie Fourier :

$$\rho(xyz) = \sum \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum A(h'k'l')\, e^{2\pi i\left(\frac{x}{a}h' + \frac{y}{b}k' + \frac{z}{c}l'\right)}. \qquad (II, 5—14)$$

Indicii întregi $h'k'l'$ stau într-o strînsă legătură cu indicii hkl ai fasciculului difractat. În adevăr, dacă V este volumul celulei elementare $\rho(xyz)\ V dxdydz$ este cantitatea de materie din elementul de volum $V dxdydz$ care împrăștie radiație X, iar ecuația (II, 5—3) ne dă :

$$F(hkl) = \int_{x=0}^{1}\int_{y=0}^{1}\int_{z=0}^{1} V\rho(xyz)\, e^{2\pi i\left(\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l\right)}\, dxdydz. \qquad (II, 5—15)$$

Din ultimele două relații rezultă :

$$F(hkl) = \int_0^1\int_0^1\int_0^1 \sum \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum A(h'k'l')\, e^{2\pi i\left(\frac{x}{a}h' + \frac{y}{b}k' + \frac{z}{c}l'\right)}\, e^{2\pi i\left(\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l\right)}\, V dxdydz.$$

Ambele funcții exponențiale sînt periodice și integrala produsului lor pentru o singură perioadă este în general nulă. Numai cînd $h = -h'$, $k = -k'$, $l = -l'$, este diferită de zero căci periodicitatea dispare. În aceste condiții :

$$F(hkl) = A(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})\, V. \qquad (II, 5—16)$$

Coeficienții Fourier sînt deci legați direct de factorii de structură corespunzători iar (II, 5—14) devine :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum F(hkl)\, e^{-2\pi i\left(\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l\right)}. \qquad (II, 5—17)$$

Cu alte cuvinte, dacă se formează un fascicul difractat, de indicii hkl, el este produs numai de termenii Fourier corespunzători iar ceilalți termeni nu au influență asupra intensității fasciculului.

Din aceste considerații, apare imediat procedeul de determinare a structurii unui cristal : Din intensitățile difractate, măsurate experimental, sînt deduse amplitudinile de structură, sînt calculați coeficienții Fourier, se însumează seriile iar pozițiile cu densitate maximă reprezintă centrele

atomilor. Aranjamentul atomilor în cristal este, astfel, stabilit și prin aceasta structura cristalului este determinată. Termenul pentru care $h = k = l = 0$ este egal cu numărul total de electroni Z_0 din celula unitară de volum V.

Examinînd ecuația (II, 5—17) este de notat că pentru oricare plan cristalografic, factorul de structură $F(hkl)$ este o cantitate complexă, caracterizată printr-o valoare și o fază constantă. Măsurătorile experimentale ale intensităților dau numai pătratul modulelor $|F(hkl)|$, care le sînt proporționale, dar nu dau nici o informație privind relațiile lor de fază. De aceea, un număr infinit de soluții ale ecuației (II, 5—17) sînt matematic posibile și orice combinație de faze introduse în această expresie duce la o distribuție a densității electronice compatibilă cu intensitățile observate. Chiar și cînd cristalul are un centru de simetrie, factorul de structură poate avea două semne opuse așa că pentru N reflexii, numărul soluțiilor, egal cu 2^N, rămîne încă mare. Lipsa cunoașterii relațiilor de fază reprezintă principala dificultate legată de aplicarea metodei Fourier.

O încercare de a ocoli dificultatea semnalată a fost făcută de Patterson [1]). În locul actorilor de structură el reușește să introducă pătratele modulelor care sînt direct legate de intensități și pot fi deci totdeauna măsurate. Patterson definește funcția $P(u, v, w)$ prin expresia:

$$P(u, v, w) = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz)\, \rho(x + u, y + v, z + w)\, dx\, dy\, dz. \qquad \text{(II, 5—18)}$$

Înlocuind densitățile prin valorile lor date de ecuația (II, 5—17) rezultă:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \sum_h \sum_k \sum_l \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'=-\infty}^{+\infty} F(hkl)\, e^{-2\pi i \left(\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l\right)} F(h'k'l') \times$$

$$\times\, e^{-2\pi i \left(\frac{x}{a}h' + \frac{y}{b}k' + \frac{z}{c}l'\right)}\, e^{-2\pi i (h'u + k'v + l'w)}\, dx\, dy\, dz.$$

Pentru motivele arătate în legătură cu ecuația (II,5—17), $h = -h'$, $k = -k'$, $l = -l'$. În urma acestor condiții obținem:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum F(h\,k\,l)\, F(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})\, e^{-2\pi i (h'u + k'v + l'w)}.$$

Cum $F(h\,k\,l)$ și $F(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$ sînt complexe conjugate, ultima ecuație devine:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum |F(h\,k\,l)|^2\, e^{2\pi i (hu + kv + lw)}. \qquad \text{(II, 5—19)}$$

În ecuația rezultată, mărimea $|F(hkl)|^2$ poate fi dedusă din intensitățile fasciculelor de raze X așa că seria poate fi însumată fără ambiguitate.

Pentru a determina mărimea care rezultă din însumare să proiectăm structura unui cristal pe planul P pe care densitățile electronilor diferite de zero să le închidem în cercuri, în afara acestora rămînînd densitățile nule (fig. II—16).

---

[1]) A. L. Patterson, *Z. Krist.*, 90, 517 (1935).

Dintr-un punct oarecare (x, y) din celula unitară să ducem un vector cu componentele u, v. În general, este probabil ca densitățile electronilor să fie zero la fiecare din extremitățile vectorului, cînd produsul acestora este egal cu zero. De asemenea, dacă una din extremități se află într-un cerc, este probabil ca cealaltă să nu fie și produsul este din nou zero. Numai cînd se aleg componentele vectorului — u, v— așa ca extremitățile sale să se afle în interiorul cercurilor, adică atunci cînd vectorul leagă doi atomi, sumarea Patterson va avea valoarea finită. Seriile Patterson ne dau deci informații privitoare la *distanțele interatomice* și nu la

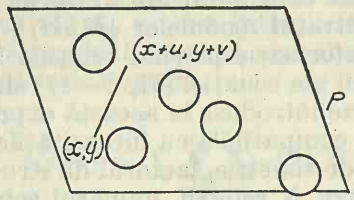


Fig. II—16. — Proiecția cristalului pe planul P.

pozițiile atomilor. Distanțele interatomice fiind parametrii moleculari importanți, metoda lui Patterson este utilizată pentru a obține informații despre structura cristalelor care nu poate fi obținută pe alte căi.

Lipsind o metodă generală de rezolvare a problemei fazelor, s-a recurs la metode cu aplicabilitate limitată care, în cazuri favorabile, indică faza principalilor factori de structură. Odată faza dată, metoda seriilor Fourier conduce la pozițiile aproximative ale majorității atomilor dacă nu ale tuturor. Din structura aproximativă se calculează factorii aproximativi de structură, amplitudinile și fazele. Astfel calculate fazele sînt apoi utilizate, împreună cu intensitățile măsurate, într-o a doua sinteză din care rezultă o structură mai exactă. Ciclul de operații este repetat pînă ce se ajunge la o bună concordanță între amplitudinile calculate și cele experimentale.

Una din metodele particulare de abordare a problemei fazelor este *metoda încercării* (trial and error). Ea se aplică la structuri simple cînd pozițiile atomilor în celula unitară sînt ușor de preliminat. Se încearcă structura ipotetică preliminată care, dacă este fericit aleasă, metoda iterativă schițată mai înainte poate conduce la structura corectă. În lipsa unor premise favorabile, metoda nu poate da rezultate dacă numărul atomilor, ale căror poziții urmează să se determine, trece de opt.

Metoda atomului greu se aplică atunci cînd molecula conține un atom cu număr atomic relativ ridicat, cum ar fi, spre exemplu, un atom de halogen greu (Br, I) în molecula unui compus organic. Împrăștierea produsă de acest atom este dominantă și factorul de structură este apropiat de cel ce-ar corespunde cazului cînd numai acest atom ar fi prezent. Poziția sa poate fi determinată prin metoda lui Patterson. În adevăr, vectorii care leagă acest atom și atomii ceilalți (fig. II—16) trebuie să corespundă la reflexii cu mult mai intense decît ale vectorilor dintre perechile de atomi ușori. De aici se poate deduce poziția atomului greu. Asociată cu amplitudinile observate se introduce în sinteza Fourier, din care pot rezulta pozițiile altor atomi. Acestea vor fi incluse în al doilea calcul al factorilor de structură și apoi continuată metoda iterativă.

Cînd atomul greu se găsește în centrul de simetrie, cei mai mulți dintre factorii de structură vor fi pozitivi. Seriile Fourier pot fi atunci uti-

lizate direct, cu semne pozitive și structurile apar din densitățile electronice rezultate. Cînd cristalul nu are centru de simetrie, aplicarea metodei este mai dificilă.

Înlocuirea izomorfă este o metodă ce constă în a compara puterea de împrăștiere a doi atomi care se pot înlocui reciproc în rețeaua cristalină. Cum acești atomi diferă prin numărul atomic, într-un cristal cu centru de simetrie, factorii de structură se vor deosebi prin diferența dintre contribuțiile la reflexie ale atomilor intersubstituiți. De aici posibilitatea de a determina diferența dintre factorii de structură, în valoare și semn. Ca și metoda precedentă, metoda înlocuirii izomorfe este dificil de aplicat la sisteme fără centru de simetrie.

Ultimele două metode și-au găsit o aplicare fructuoasă la determinarea structurii derivaților metalici ai ftalocianinei[1]).

6. APLICAȚII ALE SERIILOR FOURIER

Ecuația (II, 5—17) nu este convenabilă pentru evaluarea densității electronice deoarece conține cantități complexe. Aceste cantități urmează să fie descompuse în părțile lor reale și imaginare. Descompunerea poate fi simplificată considerînd numai termenul $F(h\,k\,l)\,e^{-2\pi i\left(\frac{x}{a}h+\frac{y}{b}k+\frac{z}{c}l\right)}$, care poate fi scris sub forma :

$$[A'(hkl)+iB'(hkl)]\left[\cos 2\pi\left(\frac{x}{a}h+\frac{y}{b}k+\frac{z}{c}l\right)-\right.$$

$$\left.-i\sin 2\pi\left(\frac{x}{a}h+\frac{y}{b}k+\frac{z}{c}l\right)\right],$$

A', B' fiind componentele factorului F. Formînd conjugata acestei expresii :

$$[A'(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})+iB'(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})]\left[\cos 2\pi\left(\frac{x}{a}h+\frac{y}{b}k+\frac{z}{c}l\right)+\right.$$

$$\left.+i\sin 2\pi\left(\frac{x}{a}h+\frac{y}{b}k+\frac{z}{c}l\right)\right]$$

și adunînd, rezultă :

$$2A'(hkl)\cos 2\pi\left(\frac{x}{a}h+\frac{y}{b}k+\frac{z}{c}l\right)+2B'(hkl)\sin 2\pi\left(\frac{x}{a}h\quad\frac{y}{b}k+\frac{z}{c}l\right),$$

[1]) J. M. Robertson, I. Woodward, *J. Chem. Soc.*, **1940**, 36; H. Lipson, W. Cochran, „The Crystalline State", III, 1966, p. 203.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

deoarece $A'(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}) = A'(h\,k\,l)$ și $B'(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}) = -B'(h\,k\,l)$. La efectuarea însumării, factorul 2 nu se aplică termenului 000 care nu are conjugată. Expresia (II, 5—17) ia astfel forma:

$$\rho(x\,y\,z) = \frac{1}{V}\left[F(0\,0\,0) + 2\sum\sum_{-\infty}^{+\infty}\sum A'(h\,k\,l)\cos 2\pi\left(\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l\right) + \right.$$

$$\left. + B'(h\,k\,l)\sin 2\pi\left(\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l\right)\right]. \qquad \text{(II, 6—1)}$$

Acest rezultat reprezintă expresia cea mai generală a densității de la care se pot deriva toate celelalte. Expresia se poate simplifica introducînd unghiul de fază α, care este definit prin relațiile:

$$A'(hkl) = F(hkl)\cos\alpha(hkl)\,; \quad B'(hkl) = F(hkl)\sin\alpha(hkl)\,;$$

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{B'(h\,k\,l)}{A'(h\,k\,l)}. \qquad \text{(II, 6—2)}$$

Ecuația (II, 6—1) ia atunci forma:

$$\rho(x\,y\,z) = \frac{1}{V}\left\{F(0\,0\,0) + 2\sum\sum_{-\infty}^{+\infty}\sum |F(h\,k\,l)|\cos\left[2\pi\left(\frac{x}{a}h + \right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left. + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l\right) - \alpha(h\,k\,l)\right]\right\}. \qquad \text{(II, 6—3)}$$

Însumarea acestei serii este foarte laborioasă deoarece trebuie considerate toate reflexiile observabile. O reducere a efortului poate fi obținută dacă se recurge la proiecția structurii pe un plan [1]). Densitatea de electroni proiectată într-un punct (xy) de pe fața 001 a celulei unitare este dată de ecuația:

$$\rho(xy) = \int_0^1 \rho(x\,y\,z)\,c\,dz = \frac{c}{V}\int_0^1 \sum\sum_{-\infty}^{+\infty}\sum F(h\,k\,l)\,e^{-2\pi i\left(\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l\right)}\,dz =$$

$$= \frac{1}{A_0}\sum\sum_{-\infty}^{+\infty}\sum F(h\,k\,l)\,e^{-2\pi i\left(\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k\right)}\int_0^1 e^{-2\pi i\frac{z}{c}l}\,dz,$$

în care A_0 este aria proiecției celulei unitare. Cum exponențiala este egală cu $\cos 2\pi\frac{z}{c}l + i\sin 2\pi\frac{z}{c}l$, integrala este zero pentru toate valorile indi-

[1]) W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc.*, A **123**. 537 (1929).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

celui l în afară de $l = 0$, cînd ea se reduce la unitate. Finalmente rezultă:

$$\rho(xy) = \frac{1}{A_c} \sum_h \sum_k F(h\,k\,0)\, e^{-2\pi i\left(\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k\right)}. \qquad (II, 6-4)$$

Densitatea electronică proiectată poate fi astfel obținută din date privind o singură zonă de reflexie a razelor X.

Urmînd aceeași cale, putem proiecta structura pe o linie. Pentru proiecția pe o cantă a celulei obținem:

$$\rho(x) = \int_0^1 \rho(xy)\, b\, dy = \frac{bc}{V} \sum_h \sum_k F(h\,k\,0)\, e^{-2\pi i \frac{x}{a}h} \int_0^1 e^{-2\pi i \frac{y}{b}k}\, dy.$$

Cum valoarea integralei este egală cu unitatea pentru $k = 0$ și nulă pentru oricare altă valoare, rezultă:

$$\rho(x) = \frac{1}{a} \sum_h F(h\,0\,0)\, e^{-2\pi i \frac{x}{a}h}. \qquad (II, 6-5)$$

Pentru evaluarea densității este suficientă cunoașterea factorului de structură al unui set de ordine provenit de la un singur set de plane.

Pentru un cristal cu centru de inversiune, în care F este real și $F(h\,0\,0) = -F(\bar{h}\,0\,0)$, ecuația precedentă devine:

$$\rho(x) = \frac{1}{a}\left[Z_0 + 2F_1 \cos 2\pi \frac{x}{a} + 2F_2 \cos 4\pi \frac{x}{a} + \dots\right]. \qquad (II, 6-6)$$

Această formulă poate fi exemplificată în cazul clorurii de sodiu, în a cărei rețea ionii de sodiu și de clor alternează. Figura II—17 redă reprezentarea Fourier a densității electronice ρ în funcție de $\frac{x}{a}$. Maximele cele mai accentuate corespund ionilor de clor iar celelalte, ionilor de sodiu. Cele

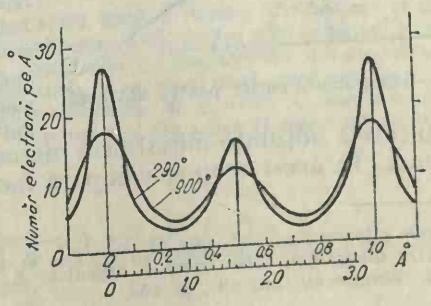


Fig. II—17. — Densitatea electronică în funcție de x/a.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

două curbe corespund temperaturilor de 290 și 900 K. Cînd temperatura crește, maximele de pe curbă scad dar ariile cuprinse sub ele, care sînt proporționale cu numărul total de electroni, rămîn constante.

Distanța dintre maximele de pe curbe sînt egale cu distanțele interionice corespunzătoare. Presupunînd că ionii sînt în contact, aceste distanțe sînt egale cu suma razelor celor doi ioni. Cu ajutorul unor ipoteze simplificatoare se pot deduce, din distanțele interionice, razele individuale ale ionilor [1]), care reprezintă parametrii moleculari importanți.

O reprezentare mai completă, îndeosebi a structurilor mai complicate, se obține cu ajutorul dublei serii Fourier (II, 6—4). Ea dă densitatea electronilor pe unitatea de arie dintr-o proiecție a structurii cristalului pe un plan convenabil. Rezultatele pot fi reprezentate grafic calculînd densitatea electronică pentru un număr de puncte de pe proiecție și unind punctele de densități egale prin curba asemănătoare curbelor de nivel de pe hărți. Atomii sînt atunci indicați prin vîrfuri înconjurate de contururi concentrice. În figura II—18 este redată o asemenea diagramă pentru antracen [2]).

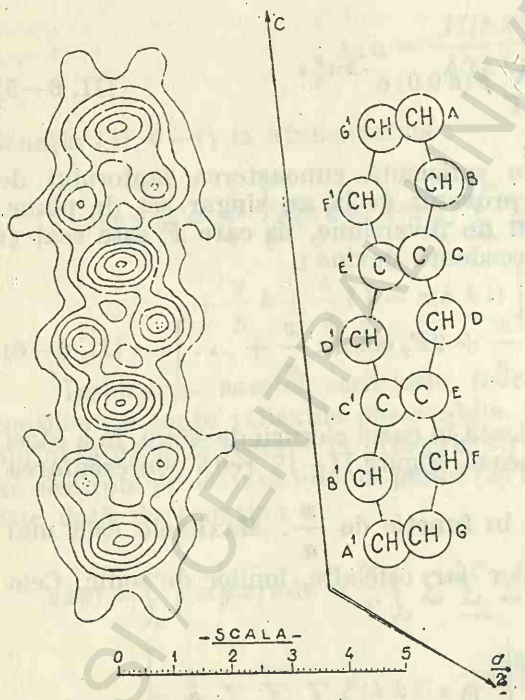


Fig. II—18.—Diagrama Fourier pentru antracen.

În diagramă apar numai atomii de carbon; atomii de hidrogen fiind prea ușori nu sînt înregis-i trați. Cele mai accentuate vîrfuri apar acolo unde se suprapun doi atomi de carbon.

Reprezentările Fourier de acest fel însumează într-o diagramă principalele informații privind structura moleculară care se poate obține cu ajutorul razelor X.

După metoda lui Patterson, vîrfurile (înconjurate de curbe concentrice) reprezintă vectori care unesc cîte 2 atomi: pentru fiecare pereche de atomi din celula unitară se obține astfel un vîrf. La un număr N de atomi în celula unitară numărul vectorilor este egal cu N^2. Cînd numărul atomilor din celula unitară este mic așa ca vîrfurile individuale să poată fi rezolvate sau structura conține un număr relativ mic de atomi grei, funcția lui Patterson poate duce direct la structura cristalului. De asemenea, cînd pozițiile unui număr de atomi sînt cunoscute, restul poate fi direct determinat din funcția Patterson.

Rezultatele obținute inițial prin metoda Fourier pot fi îmbunătățite în continuare. În acest scop se compară factorii de structură determinați

---

[1]) Razele cîtorva ioni sînt date în vol. I, 1, p. 199.

[2]) Pentru diagramele altor compuși organici: J. C. Brand, J. C. Speakman, op. cit., p. 217; P. J. Wheatley, op. cit., p. 159.

experimental F_0 cu cei calculați F_c. Dacă *factorul de exactitate* R, definit prin relația:

$$R = \frac{\sum |F_0 - F_c|}{\sum |F_0|} \qquad \text{(II, 6—7)}$$

este mic (sub 0,35) concordanța dintre cele două serii de valori poate fi considerată satisfăcătoare. Pasul următor constă în a atribui factorilor experimentali semnele factorilor calculați și a opera o sinteză Fourier. Din vîrfurile obținute în figura de contururi a densităților ρ se deduc noi coordonate atomice. Acestea sînt utilizate pentru a calcula un alt set de factori de structură și se verifică dacă factorul R scade și concordanța dintre factorii de structură măsurați și calculați se îmbunătățește. Semnele unora din factorii de structură se vor fi schimbat. Aceste noi semne sînt utilizate pentru un nou set de coordonate. Ciclul de calcule se repetă pînă la dispariția schimbărilor de semne. În acest moment îmbunătățirea metodei Fourier urmează să înceteze, R scăzînd în general la 0,15.

Pentru a îmbunătăți în continuare rezultatele se face apel la *sinteza diferențelor*. Aceasta este asemănătoare unei sinteze Fourier normală dar în locul coeficienților se introduce diferența $(F_0 - F_c)$. Repartiția vîrfurilor atomice în figura curbelor de egală densitate ρ indică micile deplasări în coordonatele atomice față de pozițiile care ar da o concordanță mai bună între F_0 și F_c. Introducînd noile îmbunătățiri în setul următor de factori F_c se procedează la calculul unei noi diferențe. Ciclul de operații se repetă pînă ce factorul R se reduce la valori cît mai mici (pînă la 0,1 spre exemplu).

În sfîrșit, cînd se dispune de un mare număr de date experimentale F_0 pentru parametrii structurali și în primul rînd pentru coordonatele atomice, sînt date condițiile pentru aplicarea cunoscutei *metode a celor mai mici pătrate*.

Metodele de cercetare cu raze X se pot aplica la molecule oricît de mari. Astfel, structura vitaminei B_{12} a fost determinată cu succes deși molecula conține aproape 200 de atomi [1]). Astăzi se studiază polimeri și substanțe proteice cu mii de atomi în moleculă [2]).

Din cauza lipsei de acurateță a măsurătorilor de intensități, analizele de raze X nu pot concura, în exactitate, cu metodele spectroscopice. În schimb, pot conduce la detalii privind distribuția electronilor în moleculă, importante pentru interpretarea structurilor moleculare.

Doi factori limitează aplicarea pe scară largă a razelor X: timpul și efortul cerut pentru analizele structurale. Fără a constitui o regulă dar pentru a da răspuns la o problemă de stereochimie privind substanțe de complexitatea tioanhidridei 4,5-dimetilftalice — spre exemplu — o persoană trebuie să lucreze timp de un an și două persoane timp de trei luni pentru a obține parametrii moleculari cu o exactitate de $\pm$ 0,015 Å, pentru o moleculă formată din 10 atomi. O structură ca a vitaminei B_{12} are putea fi rezolvată de 10 cercetători calificați în decurs de 10 ani [3]).

---

[1]) D. C. Hodgkin et al., *Proc. Roy. Soc.* A, **242**, 228 (1957).
[2]) B. K. Vainshtein, „Difraction of X-Rays by Chain Molecules", Amsterdam, London, New York, 1966, traducere din l. rusă.
[3]) P. J. Wheatley, op.cit., p. 167.

7. REZULTATE

Prin metodele de analiză cu ajutorul razelor X, ale căror principii au fost schițate mai înainte, a fost obținută o mare bogăție de rezultate privind așezarea atomilor și moleculelor în cristale, parametrii moleculari și legăturile chimice. Prezentarea acestor rezultate formează obiectul unor lucrări de mari proporții [1]) în care sînt consemnate principalele detalii de structură cristalină și moleculară. Aici va fi redat numai un extras din aceste rezultate, selecționate dintre cele ce ne-au părut mai instructive și mai importante în raport cu obiectivele acestei secțiuni. Mențiuni mai dezvoltate din aceste rezultate vor fi prezentate însă în volumul al doilea al lucrării, în cadrul teoriei și proprietăților stării solide a materiei.

Pentru a proceda sistematic, vom începe cu structura elementelor de la care vom trece la combinațiile binare, apoi la combinații formate din mai mulți atomi, la combinațiile coordinative și silicați. O prezentare separată va fi acordată combinațiilor organice și compușilor macromoleculari cu care se încheie capitolul.

La peste 80 de *elemente chimice* a fost determinată structura cristalină : repartizarea atomilor în rețea, grupul spațial, celula unitară și numărul de atomi pe care ea îi conține. Cea mai mare parte din metale se grupează în trei structuri : cubică cu fețe centrate, cubică cu corp centrat și hexagonal compactă [2]). Alte elemente cu aspect metalic, Hg, Ga, In, Sn, Bi, cristalizează în sisteme complicate. Ele sînt forme intermediare între metalele ideale reprezentate prin metalele alcaline, cuprul, argintul, aurul .. și elementele nemetalice.

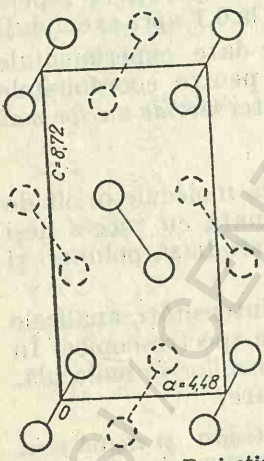


Fig. II—19. — Proiecția structurii bromului pe planul 010.

Gazele rare cristalizează în sistemul cubic cu fețe centrate, cu excepția heliului care este, probabil, de tip hexagonal-compact. Deoarece forțele care unesc atomii lor în rețele sînt excesiv de slabe, cristalele gazelor rare nu pot exista decît la temperaturi foarte joase.

Moleculele halogenilor Cl_2, Br_2, I_2 își păstrează o oarecare individualitate și în rețeaua cristalină. În figura II—19 este dată proiecția structurii bromului pe planul 010. În molecula Br : Br fiecare atom are un singur vecin identic, revenindu-i astfel un indice de coordinație egal cu unitatea. Acesta rezultă scăzînd din octetul electronic numărul electronilor din stratul exterior al halogenului : $8 - 7 = 1$. Observația sugerează regula : *În rețelele elementelor nemetalice, indicele de coordinație al unui atom este egal cu 8*—n, n *fiind numărul electronilor care se află în stratul exterior al elementului*. Astfel, în rețeaua seleniului, $n=6$ și indicele de coordinație devine egal

[1]) G. L. Clark, op.cit., p. 551.
R. W. G. Wyckoff, „Crystal Structure", New York, London, Sydney :
Vol. I, 1963. Structura elementelor și a compușilor RX și RX_2.
Vol. II, 1964. Structura compușilor RX_3, RX_4, R_3X_4, $RmX_3(m > 6)$, $R(MX_2)n$, $R(MX_3)n$, RMX_3, $Rn(MX_3)m$.
Vol. III, 1965. Structura compușilor RMX_4, R_2MX_4, $R_x(MX_4)_y$.
Vol. IV, 1968. Structuri mixte ale compușilor organici. Structura silicaților.
Vol. V, 1966. Structura compușilor alifatici.
[2]) Figurile în vol. I, 1, p. 230.

cu 2 : fiecare atom de seleniu are 2 vecini identici, de care se leagă prin 2 electroni, formînd lanțul :

Se : Se : Se :

și în adevăr seleniul cristalizează sub forma a numeroase lanțuri spirale nelimitate : fig. II—20. [3/2]

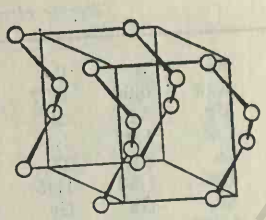


Fig. II—20. — Structura în spirală a seleniului și telurului.

Arsenul, pentru care $n = 5$ și $8 - n = 3$, ar trebui să cristalizeze în straturi în care fiecare atom să aibă 3 vecini identici, ceea ce concordă cu datele experimentale. Pentru carbon, $n = 4$ și $8 - n = 4$: fiecare atom ar trebui să fie unit cu alți 4 atomi așezați la vîrfurile unui tetraedru : fig. II—21. Este tocmai structura diamantului. Pentru cristalele de valență (covalente) ale elementelor, regula $8 - n$ se verifică ireproșabil.

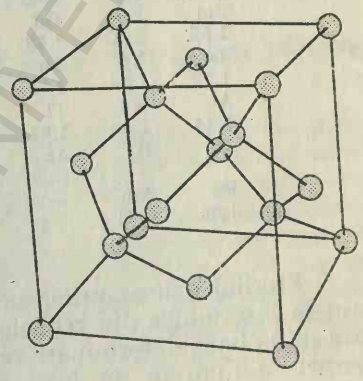


Fig. II—21. — Celula unitară a diamantului.

Rețelele metalice reprezintă structuri compacte în care atomii, asimilabili cu sfere rigide, au diametre egale cu distanțele care îi separă. Cum aceste distanțe pot fi determinate cu ajutorul razelor X, se deduc imediat razele atomice. În tabloul II—4 sînt date razele atomice ale unui set de metale [1]). Tabloul conține și elemente care au în rețea aranjamente atomice complicate.

Mai multe sute de *compuși minerali* au fost supuși analizei cu ajutorul razelor X, determinîndu-li-se rețeaua cristalină, grupul spațial, dimensiunile celulei unitare și numărul atomilor din celulă. În ultimele decenii o atenție deosebită s-a acordat lungimii legăturilor de valență și unghiurilor dintre ele.

Dintre cele circa 350 de tipuri cristaline care reprezintă compușii minerali studiați, 41 de tipuri revin *combinațiilor binare* RX, de care urmează să ne ocupăm mai întîi.

O parte importantă din combinațiile binare sînt *ionice*. Hologenurile alcaline sînt reprezentanți tipici ai grupei. Majoritatea prezintă cristale cu simetrie cubică și aranjamente de NaCl, în care un ion este înconjurat

[1]) R. W. G. Wyckoff, op.cit., vol. 4, p. 521. Date complete în : „Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions", London, 1958.

de 6 ioni de semn contrar așezați la vîrfurile unui octaedru regulat. În clorura de sodiu, spre exemplu, ionul de sodiu este coordinat octaedric cu 6 ioni de clor și la fel, ionul de clor este la rîndul său coordinat octaedric cu 6 ioni de sodiu.

TABLOUL II—4

Razele elementelor, în Å

He	Li	Be	B	C	N	O				
1,50	1,51	1,13	0,90	0,77	0,60	0,7				
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
1,59	1,85	1,60	1,43	1,17	1,09	1,07	1,01			
A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
1,91	2,25	1,96	1,63	1,45	1,31	1,30	1,12	1,26	1,25	1,24
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
	1,27	1,40	1,34	1,23	1,26	1,16	1,13			
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
2,01	2,44	2,13	1,79	1,60	1,42	1,36	—	1,32	1,34	1,37
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
	1,44	1,50	1,62	1,41	1,44	1,43	1,35			
Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm			
2,19	2,62	2,17	1,85	1,82	1,82	1,81	—			
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er			
	1,82	2,00	1,78	1,76	1,75	1,74	1,73			
	Tn	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
	1,72	1,94	1,72	1,66	1,43	1,36	1,37	1,33	1,31	1,38
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	—			
	1,44	1,50	1,64	1,75	1,55	—	—			
		Ra	Ac	Th	Pa	U	Np			
		—	1,88	1,80	1,60	1,50	1,30			
	Pu	Am	—	—						
	1,66	1,73								

Studiul halogenurilor alcaline cu ajutorul razelor X a arătat că distanțele interionice din rețelele cristaline sînt aditive [1]). Această regularitate stă la baza determinării razelor individuale ale ionilor ale căror valori, pentru ionii curent întîlniți, sînt date în prima parte a lucrării [2]). Proiecțiile Fourier (II, 6 — 5) ale densităților de electroni, obținute la studiul cristalelor, confirmă exactitatea valorilor atribuite razelor ionice.

Cristalele halogenurilor de Na, K, Rb reprezintă sisteme hexacoordinate de tipul clorurii de sodiu. Halogenurile de cesiu, cu excepția fluorurii, au însă o structură diferită în care indicele de coordinație este egal cu opt. Astfel, în CsCl care are tot simetrie cubică, un ion central coordinează alți 8 ioni de semn contrar, așezați în vîrfurile unui cub (fig. II—22). De remarcat că sărurile simple care au această din urmă structură conțin cationi voluminoși.

Exemplele menționate ne arată că raportul dintre razele ionilor din cristal influențează structura rețelei. Atribuind ionilor formă sferică, simple considerații geometrice duc la concluzia că structuri hexacoordinate se

[1]) Vol. I, 1, p. 197.
[2]) Vol. I, 1, p. 199 ; o listă mai completă : W. G. Wyckoff, op.cit., vol. IV, p. 524.

ormează atunci cînd raportul $\frac{r_c}{r_a}$ dintre raza cationului și anionului este uprins între 0,41 și 0,73 :

$$0{,}41 \leqslant \frac{r_c}{r_a} \leqslant 0{,}73.$$

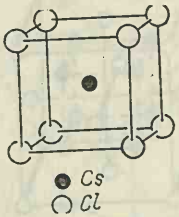


Fig. II—22. — Clorura de cesiu.

Acest raport trece de 0,73 în structurile octacoordinate ale halogenurilor de cesiu, luînd valorile 0,91 ; 0,84 ; 0,75 pentru CsCl, CsBr și CsI.

Fenomenele de polarizare a ionilor pot modifica datele geometrice. Așa se explică de ce KF, RbF, RbCl au structuri hexacoordinate deși raportul $\frac{r_c}{r_a}$ are, în aceste cazuri, valorile : 1 ; 0,89 ; 0,82. Tot în urma polarizării, raportul $\frac{r_c}{r_a}$ scade sub 0,41, ajungînd la 0,35, în LiI, care păstrează totuși structură hexacoordinată de NaCl.

Dintre combinațiile binare sînt de menționat halogenurile de argint, oxizii, sulfurile, seleniurile și telururile metalelor alcalino-teroase și combinația intermetalică NiAs. Toate au structuri de NaCl, de care diferă însă prin natura legăturii chimice. În halogenurile de argint, spre deosebire de halogenurile alcaline, distanțele dintre halogeni și argint nu mai sînt aditive. Astfel diferența dintre distanțele Ag—Br și Ag—F nu mai concordă cu diferența dintre Na—Br și Na—F, cum ar fi de așteptat după regula aditivității. Legătura argint-halogen este numai *parțial ionică* și într-o sensibilă proporție covalentă. Această proprietate este păstrată și după topire, în halogenurile de argint lichide [1]).

Oxizii, sulfurile ... metalelor alcalino-teroase sînt combinații precumpănitor covalente și foarte puțin ionice. Odată cu micșorarea raportului $\frac{r_c}{r_a}$ structura încetează de a fi ionică și devine covalentă. Această regularitate rezultă imediat din tabloul II—5 în care este indicată natura legăturii pentru valorile raportului $\frac{r_c}{r_a}$.

TABLOUL II—5

Rapoartele $\frac{r_c}{r_a}$ pentru cîțiva compuși

Structura	Natura legăturii	$\frac{r_c}{r_a}$	Indicele de coordinație
CsCl	ionică	0,73	8
NaCl	,,	0,41—0,73	6
NiAs	metalică	0,41—0,73	6
AgCl	parțial ionică	0,44—0,53	6
ZnO—ZnS	covalentă	0,22—0,41	4

[1]) I. G. Murgulescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1463 (1970).

O situație asemănătoare se prezintă în seria RX_2. Cînd raportul $\frac{r_c}{r_a}$ este mai mare decît 0,73, structura este de fluorură de calciu : fig. II—23. Indicele de coordinație este 8 : 4, ionii de calciu fiind înconjurați de 8 ioni

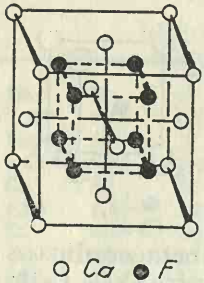


Fig. II—23. —Fluorura de calciu.

de fluor ca și Cs în CsCl. Fluorurile metalelor alcalino-teroase și bioxizii de zircon, thoriu, praseodim, cesiu și uraniu prezintă o structură de acest fel. Cînd $\frac{r_c}{r_a}$ este cuprins între 0,73 și 0,47 se formează structuri analoage cu a clorurii de sodiu. Indicele de coordinație 6 nu poate fi însă realizat în sistemul cubic și octaedrul ionilor de oxigen se așază într-o structură pătratică (fig. II—24). Ia naștere structura rutilului pe care o prezintă fluorurile de Mg, Mn, Co, Fe, Ni, Zn și bioxizii de Mn, V, Ru, Ir, Os, Ni, W, Sn, Pb, Te.

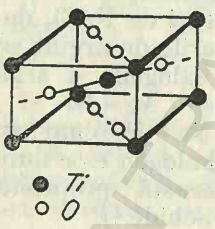


Fig. II—24. — Structura de rutil.

Cînd $\frac{r_c}{r_a}$ scade, pentru a rămîne cuprins între 0,41 și 0,22, indicele de coordinație se reduce la 4 iar legătura devine strict covalentă. Diferitele forme de SiO_2 — cuarțul, tridimitul, cristobalitul — fac parte din această grupă, în care ionii de siliciu sînt înconjurați de 4 atomi de oxigen, într-o structură tetraedrică.

Aluminații, galații, titanații, zirconații, antimoniații, feritele, niobații . . ., au structuri de perovskit ($CaTiO_3$) în a cărui celulă unitară atomii metalici voluminoși se găsesc în vîrfuri din care coordinează 12 atomi de oxigen iar un atom metalic ușor se găsește în centrul octaedrului în ale cărui vîrfuri se află 6 atomi de oxigen : fig. II—25. Fiecare atom de oxigen este legat cu 4 atomi metalici voluminoși și cu 2 atomi metalici ușori.

Din această grupă menționăm : $NaNbO_3$, $KNbO_3$, KIO_3, $RbIO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $CaZrO_3$, $CuSrO_3$, $LaAlO_3$, $LaGaO_3$.

Tot o structură de perovskit prezintă și bronzurile de wolfram $NaWO_3$, KWO_3, ultimul avînd o structură pătratică de perovskit cu dis-

torsiuni. Bronzul de litiu $LiWO_3$ nu există dar se poate obține $Li_{0,5}WO_3$, cu exces de WO_3. Aceste combinații, fără a fi aliaje sau compuși intermetalici, prezintă proprietăți caracteristice metalelor : densitate mare, conductibilitate electrică.

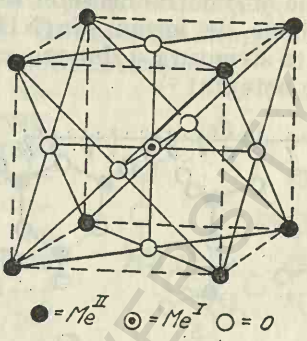


Fig. II—25. — Structura de perovskit.

O structură perovskitică revine și titanatului de bariu $BaTiO_3$, asupra căruia vom reveni în cadrul studiului feroelectricilor.

Structură de ilmenită $FeTiO_3$ prezintă $MgTiO_3$, $NaSbO_3$, Fe_2O_3 ..., în care atomii metalici ocupă vîrfuri octaedrice într-o rețea hexagonal-

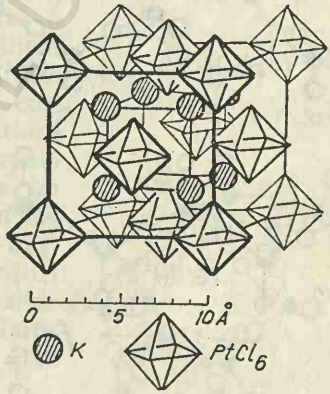


Fig. II—26. — Structura cloroplatinatului de potasiu.

compactă de atomi de oxigen. Clasa spinelilor, de compoziția $Me^{I}Me^{II}_2O_4$ (Me^{II} putînd fi bivalent sau trivalent) au celule unitare formate din 8 molecule. Din cei 32 atomi de oxigen, 4 sînt coordinați tetraedric în raport cu fiecare grupă Me^{I} iar 6, octaedric pentru fiecare Me^{II}. Ambele structuri au simetrie cubică.

Dintre combinațiile anorganice, o mențiune sumară urmează să mai acordăm combinațiilor coordinative și silicaților. Dintre primele, un exemplu instructiv este cloroplatinatul de potasiu $PtCl_6K_2$. Celula sa unitară are simetrie cubică și conține 4 molecule. În jurul fiecărui atom de platină se găsesc 6 atomi de clor, care ocupă vîrfurile unui octaedru regulat, în perfect acord cu formularea dată de Werner cu multe decenii înainte. Dintre distanțele interatomice, importante sînt : Pt—Cl=2,33 Å, K—Cl= = 3,44 Å ; fig. II—26.

Un mare număr de substanțe au structuri similare [1]) hexabromo, hexaiodo, hexaciano, hexanitro..., de forma generală MeX_6R_2. Hexafluorurile corespunzătoare prezintă însă structuri cu simetrii mai variate : cubică, hexagonală, tetragonală.

Compoziție și simetrie deosebit de variate posedă hidrații și amoniacatele. Hexaminele de forma $Me(NH_3)_6X_2$ (X reprezintă atomul unui halogen) prezintă structura și simetria cloroplatinatului de potasiu $PtCl_6K_2$, așa cum era de așteptat [2]).

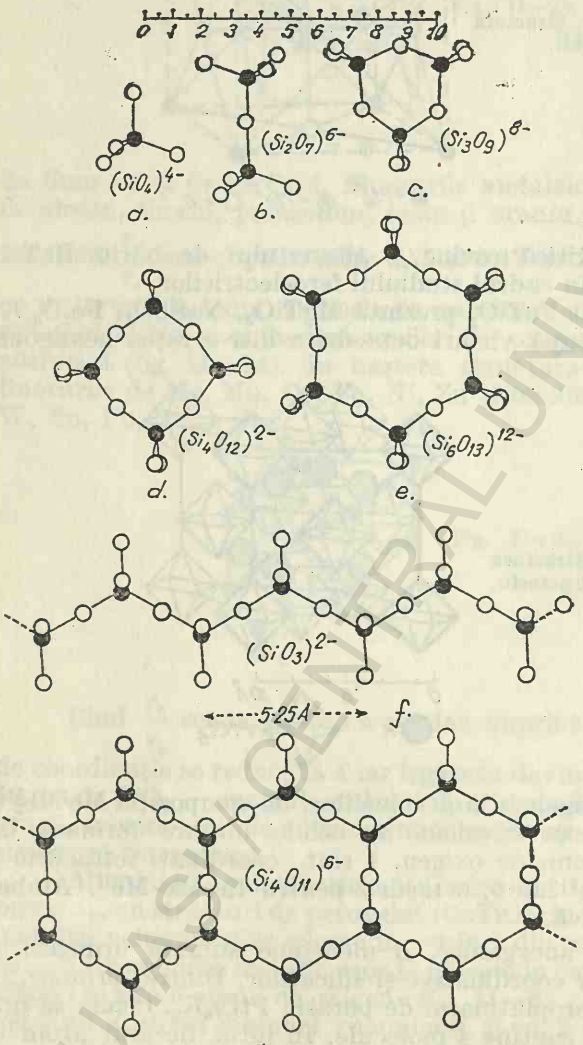


Fig. II—27. — Structuri de silicați.

[1]) R. W. G. Wyckoff, op.cit., vol. III, p. 341 și următoare.
[2]) R. W. G. Wyckoff, op.cit., vol. III, p. 783.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Elucidarea *structurii silicaților* constituie unul din cele mai importante și fecunde rezultate ale analizei cristalelor prin difracția razelor X. Din cauza complexității formulelor chimice, a variabilității compoziției și a insolubilității lor, cercetarea silicaților nu poate fi abordată după metode chimice. Primele idei și sugestii pentru înțelegerea structurii silicaților și clasificarea lor rațională sînt datorate lui Bragg[1]). Ele au la bază rezultatele cercetărilor silicaților cu ajutorul razelor X.

Cheia clasificării și formulării silicaților o formează aranjamentul tetraedric SiO_4 siliciu-oxigen. Prima grupă conține asemenea aranjamente independente, ca și radicalii acizi tetravalenți. Fiecare atom de oxigen din structură este legat cu atomul de siliciu și acționează ca centru cu o sarcină — *e* prin care sînt atrași ioni metalici pozitivi : fig. II — 27 *a*.

În silicații din grupa a doua, un atom de oxigen este comun la două aranjamente tetraedrice care rămîn astfel legate prin colțurile lor (fig. II—27 *b*). Atomul comun de oxigen devine neutru, valențele sale fiind saturate de cîte o valență de la fiecare atom de siliciu din cele două părți. Trei sau mai multe grupe tetraedrice se pot lega prin cîte un colț formînd inele cu 3, 4 sau 6 atomi de siliciu (fig. II—27 *c*, *d*, *e*). Împărțindu-și cîte două grupe tetraedrice un atom de oxigen, se pot forma lanțuri infinite $(SiO_3)_n$ de tetraedri : fig. II—27 *f*.

Prin legarea unor asemenea lanțuri se poate forma o bandă de compoziția $(Si_4O_{11})_n$ ca în figura II — 27 *g*. Lanțurile sînt legate lateral între ele prin ioni metalici.

Există de asemenea straturi de tetraedri, fiecare tetraedru luînd parte la trei colțuri. Compoziția unui strat este $(Si_2O_5)_n^{2n-}$ (fig. II—28 *a*). Straturile sînt sudate prin ioni metalici.

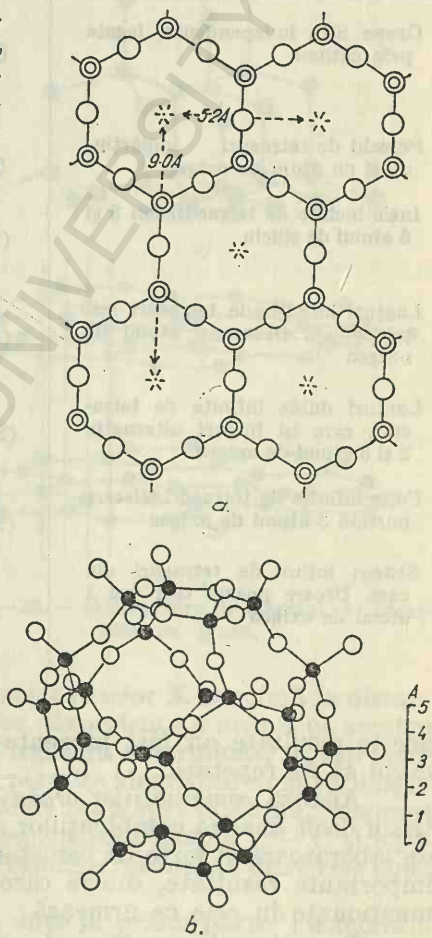


Fig. II—28. — *a*) Structură de mică. *b*) Structură de ultramarin.

Sisteme infinite de tetraedri pot forma rețele tridimensionale, în care fiecare tetraedru conține totalitatea celor 4 atomi de oxigen (fig. II—28 *b*). În tabloul II—6 sînt sintetizate și exemplificate considerațiile de mai sus. Scala dată în figuri permite aproximarea distanțelor interatomice.

[1]) W. L. Bragg, „Atomic Structure of Minerals", Oxford, 1937.

Metalele și aliajele formează un alt domeniu a cărui investigare prin difracția razelor X a dus la rezultate de mare importanță din punct de vedere atît teoretic cît și practic. Principalele concluzii care decurg din

TABLOUL II—6

Clasificarea silicaților

Aranjamentul grupelor	Raportul O/Si	Exemple
Grupe SiO_4 independente, legate prin cationi	4 : 1 $(SiO_4)^{4-}$	$MgSiO_4$ Olivina; $BeSiO_4$ Fenacita; $ZrSiO_4$ Zirconul; $(AlF)_2SiO_4$ Topazul; $Al_2O\ SiO_4$ Cianita, Silimanita, Andaluzita
Perechi de tetraedri împărțindu-și un atom de oxigen	7 : 2 $(Si_2O_7)^{6-}$	$Ca_2MgSi_2O_7$ Melilita; $Zn_4(OH)_2Si_2O_7H_2O$ Hemimorfitul
Inele închise de tetraedri, cu 3 și 6 atomi de siliciu	3 : 1 $(SiO_3)_n^{2n-}$	$BaTiSi_3O_9$ Benitoită; $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ Berilul (fig. II—28*b*)
Lanțuri infinite de tetraedri împărțindu-și fiecare 2 atomi de oxigen	3 : 1 $(SiO_3)_n^{2n-}$	$CaMg(SiO_3)_2$ Diopsidul; $LiAl(SiO_3)_2$ Spodumenul
Lanțuri duble infinite de tetraedri, care își împart alternativ 2 și 3 atomi de oxigen	11 : 4 $(Si_4O_{11})_n^{6n-}$	$Mg_6(OH)_6Si_4O_{11}H_2O$ Crisotilul; $Ca_2Mg_5(OH)_2Si_8O_{22}$ Tremolita
Foițe infinite de tetraedri, fiecare purtînd 3 atomi de oxigen	5 : 2 $(Si_2O_5)_n^{2n-}$	$Mg_3(OH)_3Si_4O_{10}$ Talcul; $K\,Al_2(OH)_2(Si_3Al)O_{10}$ Muscovita
Sistem infinit de tetraedri din care, fiecare poartă toți cei 4 atomi de oxigen	2 : 1 SiO_2 $(SiAl)O_2$	$KAlSi_3O_8$ Ortoclazul; $CaAl_2Si_2O_8$ Anortitul; SiO_2 Silicea

aceste rezultate au fost prezentate pe scurt în partea întîi [1]) și nu este cazul să fie repetate.

Analiza *combinațiilor organice* cu ajutorul razelor X a început mai tîrziu decît analiza combinațiilor anorganice. Dar numărul mereu crescînd de laboratoare și forțe de cercetare au permis acumularea unor bogate și importante rezultate, dintre care doar cîteva, mai semnificative, vor fi menționate în cele ce urmează.

Prototipurile combinațiilor carbonului se găsesc în cele două varietăți ale carbonului elementar: diamantul și grafitul. Diamantul cristalizează în sistemul cubic, fiecare atom de carbon găsindu-se în centrul altor patru atomi identici, așezați la vîrfurile unui tetraedru regulat: fig. II—29. Distanța dintre atomi este egală cu 1,54 Å. În grafit, atomii de carbon

[1]) Vol. I, 1, § XII, 7, p. 229. Pentru o prezentare mai dezvoltată: L. Bragg, op. cit., p. 142 și 240; G. L. Clark, op.cit., p. 651.

formează inele hexagonale plane. Fiecare atom este legat coplanar cu alți trei atomi identici așezați la distanța constantă de 1,42 Å, mai mică decît distanța interatomică din diamant.

Al patrulea atom se găsește într-un plan vecin, la o distanță mult mai mare, egală cu 3,40 Å. În grafit, un atom posedă deci trei puternice legături coplanare și o legătură slabă perpendiculară pe planul celorlalte trei. Această din urmă legătură este ușor de rupt ceea ce face ca două straturi vecine să lunece ușor una peste alta : de aici proprietățile lubrefiante ale grafitului. Structura diamantului caracterizează compușii organici alifatici iar cea grafitică, compușii aromatici.

Spectrele de difracție a razelor X permit determinarea structurii moleculelor organice, celula unitară și numărul de molecule din celulă. De subliniat că în rețelele cristaline organice, elementele așezate în punctele rețelei sînt însăși moleculele și nu atomii. Legătura între molecule este menținută de forțe van der Waals, forțe în general slabe, de care ne vom ocupa mai de aproape în volumul următor.

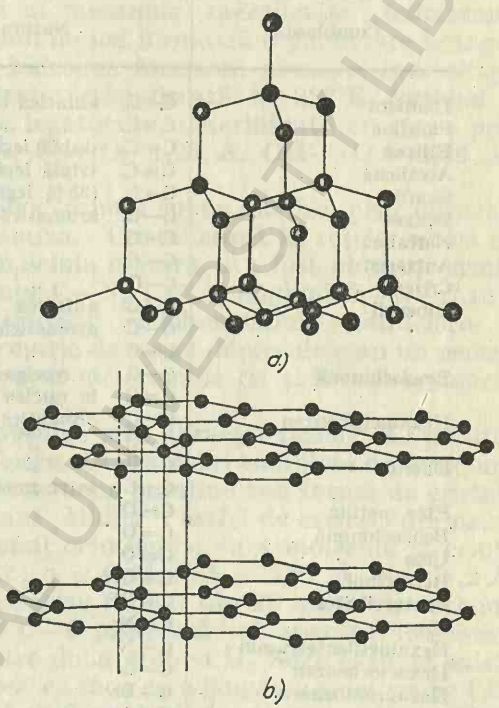


Fig. II—29. — *a*) Structura de diamant. *b*) Structură de grafit.

Primele rezultate obținute din difracția razelor X se referă la distanțele interatomice — *la lungimea legăturilor*. Experiența a arătat că acestea își păstrează valoarea, pentru un tip de legătură determinat, în toți compușii organici. Invers, lungimea legăturii permite identificarea naturii legăturii chimice și eventualul său caracter mixt. Dacă spre exemplu, lungimea legăturii are o valoare intermediară între legătura simplă C — C și legătura dublă C = C, însemnează că ea reprezintă o rezonanță între cele două tipuri extreme de legătură.

Lungimile cîtorva legături au fost date în prima parte [1]) a lucrării. Un număr mai mare de astfel de lungimi este cuprins în tabloul II—7. Pentru evaluarea lor precisă și a unghiurilor dintre ele, proiecțiile Fourier au fost determinate cu cea mai mare exactitate.

Forma moleculelor se poate de asemenea deduce din analiza amănunțită a repartiției moleculelor în structură.

O altă grupă de informații despre moleculele organice, care se pot obține din difracția razelor X, privește natura forțelor de coeziune dintre

[1]) Vol. I, 1, p. 211 și următoare.

TABLOUL II —7

Lungimea legăturilor în Å

Combinația	Natura legăturii	Lungimea legăturii Å
Diamant	C—C, alifatică simplă	1,54
Parafine	C—C, ,, ,,	1,54
Etilenă	C=C, dublă legătură	1,34
Acetilenă	C≡C, triplă legătură	1,20
Grafit	C—C, (33% legătură C=C)	1,42
Benzen	C—C, aromatică (50% C=C)	1,39
Naftalină	C—C ,, (în medie)	1,41
Antracen	C—C ,, (în medie)	1,41
Crizen	C—C ,,	1,41
Dibenzil	C—C alifatică	1,58
	C—C aromatică-alifatică	1,47
	C—C ,,	1,41
Benzochinonă	C—C în nucleu	1,50
	C=C în nucleu	1,32
Hexametilbenzen	C—C aromatică	1,42
	C—C ,, -alifatică	1,48
Difenil	C—C ,,	1,42
	C—C între nuclee	1,48
Eter metilic	C—O	1,42
Benzochinonă	C=O	1,14
Uree	C=O	1,25
Rezorcinol	C—OH	1,36
Pentaeritritol	C—OH	1,46
Uree	C—N	1,37
Hexametilentetramin	C—N	1,42
Hexaclorbenzen	C—Cl	1,86
Hexabrombenzen	C—Br	1,94
Iodoform	C—I	2,10
	N—O	1,38
Oxid nitric	N=O	1,15
p-Dinitrobenzen	N=O	1,20
Azot	N≡N	1,06

nolecule în rețeaua cristalină. Aceasta poate varia de la forțele puternice, le intensitatea legăturilor covalente, pînă la forțele van der Waals, care înt slabe.

Acestea din urmă se întîlnesc în rețelele hidrocarburilor și polihalo-genurilor cum este CCl_4. În alcooli cu catene lungi, fenoli, cetone, chinone, esteri, zaharuri și altele, moleculele posedă dipoli permanenți. Forțele de dipol dintre molecule mijlocesc reunirea acestora în rețele. În acizi, baze i săruri organice legăturile sînt ionice.

Dintre rezultatele privitoare la seria alifatică, menționăm mai întîi pe cele ce se referă la metan și la cîțiva dintre derivații săi. Sub 8,9°K, metanul cristalizează într-o rețea cubică cu fața centrată de tetraedri CH_4 paraleli. Tetrametilmetanul prezintă structura cubică a diamantului ar tetraiodometanul formează o rețea cubică simplă de tetraedri paraleli. Dintre derivații simetrici ai metanului, însușiri interesante prezintă tetra-enilmetanul din cauza densității sale mici și ușurinței cu care se poate nodifica caracterul legăturii prin substituirea de grupe active pentru a

forma compuși coloranți cum sînt violetul cristalin și verdele malachit. Analiza prin difracția razelor X arată că celula unitară conține 2 molecule iar distanțele C—C de la atomul central de carbon sînt egale cu 1,47 Å și cu 1,37 Å în ciclurile hexagonale.

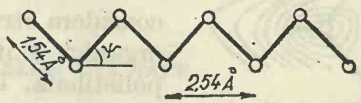
Dintre derivații nesimetrici ai metanului menționăm iodoformul și acidul formic. În iodoform, atomii de iod formează o pachetare hexagonală iar atomii de carbon și de hidrogen formează octaedri care ocupă găurile acestei rețele. Acidul formic cristalizează la 223°K formînd o structură ortorombică. Lungimile legăturilor, determinate cu mare precizie, au valorile: C—O, 1,26 Å, C = O, 1,23 Å, OH···O = 2,56 Å; unghiul O—C = O, 123°.

Dintre compușii alifatici ciclici, primul supus analizei prin difracția razelor X a fost hexametilentetramina. Cristalizează în rețele cubice cu față centrată, cu două molecule în celula unitară. Au fost obținuți următorii parametri moleculari: distanța C—N, 1,45 Å, unghiul C—N—C,107° și unghiul N—O—N, 113°,13. Derivații ciclohexanului — tetracloro- și tetrabromociclohexan — au conformație de scaun. Moleculele au un centru de simetrie atît în derivatul clorurat ortorombic cît și în cel bromurat monoclinic.

Rezultate interesante s-au obținut prin difracția razelor X, privitor la hidrocarburile parafinice superioare. Determinări complete de structură au putut fi efectuate după obținerea unor parafine sub formă de cristale izolate. Pentru prima dată a obținut Müller [1]) astfel de cristale din parafina $C_{29}H_{60}$. Cristalizează în sistemul ortorombic cu 4 molecule în celula unitară ale cărei dimensiuni sînt: $a = 7{,}45$ Å, $b = 4{,}97$ Å, $c = 77{,}2$ Å. Molecula constă dintr-un lanț în zigzag format din 29 atomi de carbon: fig. II—30. Lungimea legăturilor C—C păstrează valoarea caracteristică parafinelor: 1,54 Å. Distanța dintre două grupe CH_2 între care nu există o legătură directă este 2,54 Å, ceea ce face ca adăugarea unei grupe CH_2 să alungească lanțul cu 1,27 Å. Luînd unghiul de zigzag egal cu 109°28 care este unghiul dintre legăturile tetraedrice, distanța dintre cele două grupe CH_2 poate fi de asemenea calculată, exprimînd-o în funcție de lungimea legăturii C—C:

$$2\left(1{,}54 \sin \frac{109°28'}{2}\right) = 2{,}52 \text{ Å}.$$

Fig. II—30. — Structura parafinelor.



Rezultă o distanță de 2,52 Å, în bun acord cu valoarea experimentală.

Rezultate asemănătoare s-au găsit și pentru hidrocarburile $C_{30}H_{62}$, $C_{35}H_{72}$ și $C_{36}H_{74}$. Pentru acestea, ca și pentru $C_{29}H_{60}$, celula elementară conține 4 molecule iar dimensiunile sale au aproximativ valorile: $a = 7{,}45$ Å, $b = 4{,}96$ Å, $c = (2{,}54\ n + 4)$ Å, n fiind numărul atomilor de carbon. Cei 4 Å reprezintă spațiul dintre extremitățile moleculelor.

Aceeași formă în zigzag și aceleași distanțe interatomice ca în parafinele liniare au fost găsite și la cicloparafinele $C_{12}H_{24}$ și $C_{30}H_{60}$.

[1]) A. Müller, *Proc. Roy.Soc.* (*London*), A, **120**, 437 (1928).

Comportări asemănătoare se regăsesc la acizii graşi superiori. Începînd de la acidul palmitic (16 atomi de carbon), aceştia există în două forme, însemnate prin α şi β. Lungimea lanţurilor în zigzag creşte la adăugarea unei grupe CH_2 cu 1,33 Å şi 1,1 Å pentru formele α, β cu număr impar de atomi de carbon şi cu 1,21 Å şi 1,10 Å pentru acizii cu număr par [1]).

Cei dintîi reprezentanţi ai seriei aromatice studiaţi cu ajutorul razelor X au fost naftalina şi antracenul [2]). Structura benzenului a fost determinată mult mai tîrziu. A rezultat că nucleul benzenic are formă hexagonală, cu distanţa constantă de 1,39 Å între atomii de carbon. Este o valoare intermediară între 1,54, lungimea legăturii simple C—C şi 1,34, lungimea dublei legături C = C din compuşii alifatici. Aceste date relevă rezonanţa dintre cunoscutele structuri Kékulé atribuite nucleului benzenic.

Au fost determinate structurile şi parametrii moleculari la numeroase alte combinaţii aromatice: hidrocarburi, fenoli, derivaţi azoici, acizi şi oxiacizi, baze purinice, alcaloizi, zaharuri. Au fost de asemenea studiate molecule complicate: ftalocianina, penicilina şi alte antibiotice [3]).

Contribuţii interesante pot aduce metodele bazate pe difracţia razelor X la elucidarea *structurii polimerilor* şi la urmărirea proceselor de polimerizare. Aceste contribuţii formează obiectul unei bogate literaturi de specialitate, inclusiv a unor cuprinzătoare monografii [4]). Cercetarea domeniului este stimulată de imensa importanţă a polimerilor pentru tehnologie şi pentru înţelegerea fenomenelor care se petrec în materia vie.

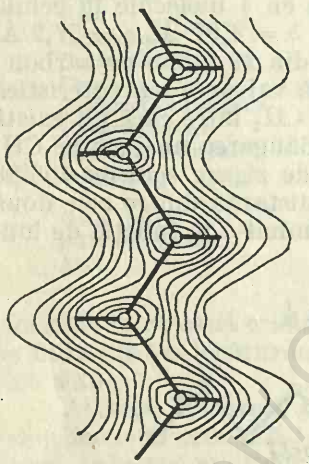


Fig. II—31.—Distribuţia densităţii electronilor în polietilenă.

Studiul polimerilor prezintă unele dificultăţi neîntîlnite la studiul substanţelor chimic pure, constituite din molecule identice. În adevăr polimerii obţinuţi prin sinteză sau prin extracţie dintr-un produs natural reprezintă amestecuri de molecule, cu ponderi moleculare diferite. Nu există două mostre de celuloză sau din oricare alt polimer, perfect identice între ele. Pe de altă parte, interesează aproape exclusiv starea solidă a polimerilor în care aceste substanţe sînt utilizate. Pentru analiza prin difracţia razelor X sînt necesare cristale, care, din polimeri, nu pot fi obţinute totdeauna.

Pentru exemplificarea domeniului vom considera structurile numai a cîtorva polimeri organici dintre cei mai obişnuiţi, începînd cu polietilena. Distribuţia densităţii electronice în polietilenă este reprezentată în figura II—31. Structura cristalină a polietilenei este asemănătoare cu a hidrocarburilor parafinice, liniare, descrisă mai sus.

---

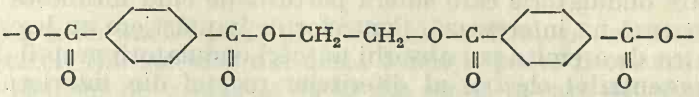
[1]) Pentru mai multe date asupra parităţii: Gr. L. Clark, op.cit., p. 712.

[2]) W. H. Bragg, *Proc. phys. Soc. London*, 34, 33 (1921); 35, 127 (1922).

[3]) G. L. Clark, op.cit., p. 741 şi următoare. J. M. Robertson, „Organic Crystals and Molecules", N. Y., 1953.

[4]) Cum este B. K. Vainshtein; „Diffraction of X-Rays by Chain Molecules", Amsterdam, London, New York, 1966, traducere din l. rusă.

Dintre poliesteri, menționăm tereftalatul de polietilenă:



obținut prin condensarea acidului tereftalic cu glicolul. Cristalizează după o celulă unitară triclinică de dimensiunile: $a = 5{,}5$ Å, $b = 10{,}9$ Å (axafibrei), $c = 4{,}1$ Å.

Din clasa poliamidelor, nylonul se bucură de o mare celebritate. Se produce prin condensarea acidului adipic sau a acidului sebacic cu hexametilendiamină.

$$HOOC(CH_2)_4COOH + H_2N(CH_2)_6NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow HOOC(CH_2)_4CO - [HN(CH_2)_6NH - CO(CH_2)_4]_z -$$

$$- HN(CH_3)_6NH_2$$

Celula unitară este triclinică, cu următoarele dimensiuni: $a = 5{,}00$ Å, $b = 4{,}17$ Å, $c = 17{,}3$ Å (axa fibrei). În figura II—32 este arătată dispoziția lanțurilor din nylon în celula unitară, cu legături prin punți de hidrogen CO···NH, reprezentate prin puncte.

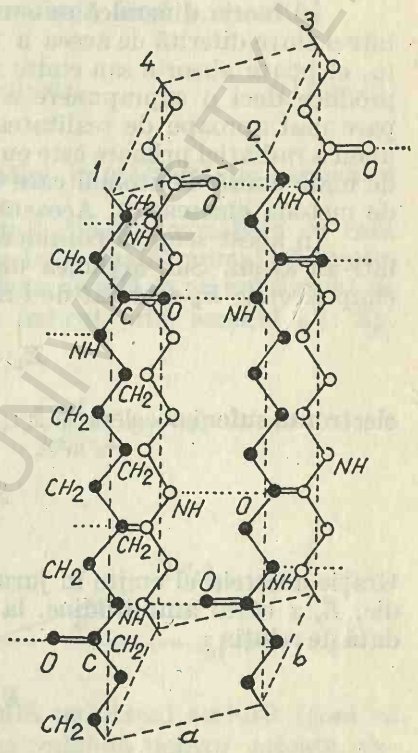


Fig. II—32. — Celula unitară a formei α de nylon.

Difracția razelor X a devenit o metodă curentă nu numai pentru analiza de cristale în vederea determinării de parametri moleculari ci și analiza tehnică a numeroase produse industriale: metale și aliaje, minereuri, sticle, lichide, soluții coloidale și altele. Prezentarea metodelor aplicate în acest scop formează obiectul unor lucrări de specialitate [1]).

8. DIFRACȚIA RAZELOR X ÎN GAZE

Difracția razelor X își găsește cele mai numeroase și fructuoase aplicații la studiul cristalelor. Aplicațiile difracției razelor X pentru studiul gazelor sînt mai puțin frecvente. Teoria împrăștierii razelor X în gaze formează însă o completare utilă a celor expuse în acest capitol și facilitează totodată tratarea materiei din capitolele următoare. De aceea vom proceda la o scurtă prezentare a acestei teorii.

Atît împrăștierea razelor X cît și a electronilor poate fi abordată după două metode denumite respectiv *cinematică* și *dinamică*. În prima

[1]) Spre exemplu: G. L. Clark, op.cit., p. 757—885.

metodă, spre deosebire de teoria împrăștierii în cristale, *electronii* sînt considerați drept centre de împrăștiere și nu atomii. Radiația este considerată ca mișcare ondulatorie care suferă perturbație cînd întîlnește un obstacol a cărui natură nu interesează. Centrelor de împrăștiere nu le este atribuită capacitatea de a emite sau absorbi mișcări ondulatorii proprii dar se are în vedere potențialul electric al diferitelor regiuni din interiorul atomului.

În teoria dinamică se consideră că un electron dintr-un atom se află într-o stare diferită de aceea a unui electron liber și spre deosebire de acesta, el poate absorbi sau emite anumite frecvențe. În urma împrăștierii se produce deci o suprapunere a undelor împrăștiate și incidente, ceea ce pare mai aproape de realitatea fizică. Totuși, admițînd că lungimea de undă a radiației primare este cu mult mai mică decît cea mai mică lungime de undă emisă de atomul care împrăștie, ne putem folosi cu bune rezultate de metoda cinematică. Această metodă va fi utilizată în cele ce urmează.

În acest scop să considerăm mai întîi un electron legat cvasielastic într-un atom. Sub acțiunea unei raze primare, liniar polarizate, al cărei cîmp electric E_p este dat de funcția periodică :

$$E_p = E_0 \cos 2\pi \nu t, \qquad \text{(II, 8—1)}$$

electronul suferă accelerația $\ddot{x}$:

$$\ddot{x} = -\frac{e}{m} E_p.$$

Grație acesteia el emite în jurul său, prin iradiere, un cîmp electric periodic, E_s a cărui amplitudine, la distanța R în direcția razei primare, este dată de relația :

$$E_s = -\frac{e}{Rc^2} \ddot{x}.$$

Raportul dintre amplitudinea razei împrăștiate și amplitudinea razei incidente ia atunci valoarea :

$$\frac{E_s}{E_p} = \frac{e^2}{Rm\,c^2},$$

iar raportul intensităților devine :

$$\frac{J_s}{J_0} = \left(\frac{E_s}{E_p}\right)^2 = \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4}. \qquad \text{(II, 8—2)}$$

Această formulă arată că masa nucleelor fiind mult mai mare decît masa electronilor (de peste 10^4 ori mai mare), împrăștierea corespunzătoare este cu totul neglijabilă (de peste 10^5 ori mai mică).

Într-un atom care conține Z electroni, raportul $\frac{E_s}{E_p}$ ia valoarea

$Z\frac{e^2}{Rmc^2}$, presupunînd că distanțele dintre electroni sînt așa de mici față de lungimea de undă a radiației incidente încît nu pot avea loc fenomene de interferență. Această din urmă condiție poate fi oricum îndeplinită într-un element de volum $dx\,dy\,dz$ din atom, în care densitatea electronilor (numărul acestora din unitatea de volum) fiind ρ, rezultă :

$$\frac{dE_s}{E} = \frac{e^2}{Rmc^2}\,\rho\,dx\,dy\,dz, \qquad (II, 8-3)$$

dE_s fiind amplitudinea elementară a radiației împrăștiată de elementul de volum $dx\,dy\,dz$.

Să considerăm acum împrăștierea într-o direcție care face cu raza primară un unghi ϑ. În noua direcție trebuie luată numai proiecția $\ddot{x}\cos\vartheta$ a accelerației $\ddot{x}$ cînd direcția de oscilație se află în planul format de raza incidentă și împrăștiată (ceea ce este indicat prin semnul $\parallel$): fig. II—33. Rezultă astfel :

$$\frac{E_s}{E_{p\parallel}} = \frac{e^2}{Rmc^2}\cos\vartheta\,; \quad \frac{J_s}{J_{0\parallel}} = \frac{e^4}{R^2m^2c^4}\cos^2\vartheta.$$

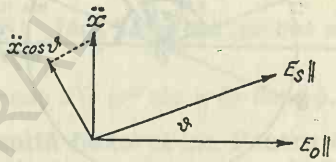


Fig. II—33. — Pentru explicarea factorului de polarizare.

Dacă direcția de vibrație este perpendiculară pe planul amintit (ceea ce indică semnul $\perp$), ecuația (II, 8—2) rămîne valabilă pentru oricare valoare a unghiului ϑ. Dacă raza aplicată este nepolarizată, intensitatea este independentă de direcție și deci : $J_{0\parallel} = J_{0\perp}$. Intensitatea totală J_0 a radiației împrăștiate fiind egală cu suma $J_{0\parallel} + J_{0\perp}$, rezultă succesiv :

$$J_0 = J_{0\parallel} + J_{0\perp}\,; \; J_{0\parallel} = J_{0\perp} = \frac{J_0}{2}.$$

Din aceste condiții se obține ecuația :

$$\frac{J_s}{J_0} = \frac{e^4}{R^2m^2c^4}\,\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}. \qquad (II, 8-4)$$

Expresia $\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}$, întîlnită și în (II, 5—11), este *factorul de polarizare;* el este datorat faptului că razele diferit polarizate sînt diferit împrăștiate.

Să considerăm acum un atom al cărui înveliș electronic este format din mai mulți electroni și să extindem rezultatele precedente la acest caz general. Să decupăm din atom o sferă de rază r și să presupunem că electronii din această sferă sînt repartizați neuniform în interiorul atomului dar respectînd o simetrie sferică. Fie ρ densitatea electronilor în punctul P (fig. II—34). Să ducem acum un număr de plane SP, $S'P'\ldots$ prin sferă, de pe care să presupunem că se reflectă raza împrăștiată. Fie $\frac{\vartheta}{2}$ unghiurile pe care planele le formează cu raza primară și raza reflectată. Atunci, razele secundare (de împrăștiere) care se reflectă de pe același plan sînt în fază, pe cînd razele care pleacă de pe plane diferite vor prezenta diferențe de fază. În continuare, se evaluează diferența de fază pentru toate punctele, respectiv planele și se trece la însumarea amplitudinilor tuturor razelor componente împrăștiate într-o direcție. Prin aceasta este luată automat în considerare interferența dintre razele componente, care în cazul de față duce mai ales la o slăbire a radiației totale.

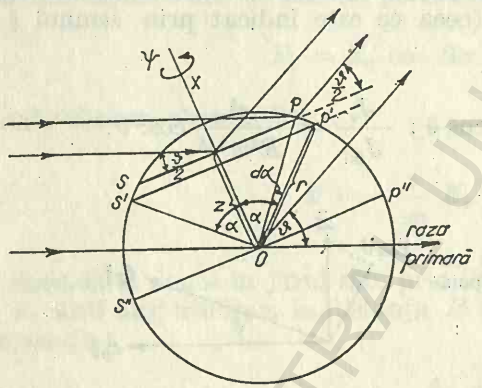


Fig. II—34. — Pentru calculul factorului atomic.

Vom calcula mai întîi contribuția volumului elementar $dxdydz$ din punctul P la raza de împrăștiere. Diferența de drum dintre unda difractată în punctul P și unda difractată de punctele din planul $P''S''$ este dată de ecuația lui Bragg (II, 2—1).

$$\Delta = 2z \sin\frac{\vartheta}{2} = 2r\cos\alpha\sin\frac{\vartheta}{2}.$$

Dacă pentru unda difractată de planul $P''S''$ este valabilă ecuația :

$$E_s(t) \sim E_0 \cos 2\pi\nu t,$$

atunci se propagă, de pe planul PS în direcția ϑ, o undă dată de ecuația :

$$E_s(t) \sim E_0 \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{\Delta}{c}\right) = E_0 \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{2r\cos\alpha\sin\frac{\vartheta}{2}}{c}\right) =$$

$$= E_0 \cos\left(2\pi\nu t - \frac{4\pi r\cos\alpha\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}\right).$$

Punînd :

$$\mu = \frac{4\pi \sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda},$$

rezultatul precedent devine :

$$E_s(t) = E_0 \cos(2\pi \nu t - \mu r \cos\alpha). \qquad \text{(II, 8—5)}$$

Ținînd seamă de (II, 8—3) și trecînd la coordonate sferice, unda împrăștiată de elementul de volum din P în direcția ϑ ia valoarea :

$$dE_s(t) = \frac{e^2}{Rmc^2} E_0 \cos(2\pi \nu t - \mu r \cos\alpha)\, \rho r^2 \sin\alpha\, dr\, d\alpha\, d\psi =$$

$$= \frac{e^2}{Rmc^2} E_0 [\cos 2\pi \nu t \cos(\mu r \cos\alpha) + \qquad \text{(II, 8—6)}$$

$$+ \sin 2\pi \nu t \sin(\mu r \cos\alpha)]\, \rho r^2 \sin\alpha\, dr\, d\alpha\, d\psi.$$

Integrînd această expresie pentru întregul volum al atomului se obține amplitudinea totală a radiației împrăștiate în direcția ϑ :

$$E_s(t) = \frac{e^2}{Rmc^2} E_0 \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} [\cos 2\pi \nu t \cos(\mu r \cos\alpha) +$$

$$+ \sin 2\pi \nu t \sin(\mu r \cos\alpha)]\, \rho r^2 \sin\alpha\, dr\, d\alpha\, d\psi.$$

Din integrarea în raport cu ψ rezultă factorul 2π. Pentru a efectua integrarea în raport cu α, se face substituția $\mu r \cos\alpha = u$, deci $\mu r \sin\alpha\, d\alpha = -du$. Cînd α variază de la 0 la π, termenul $\mu r \cos\alpha$ variază de la μr la $-\mu r$. Integrînd între aceste limite, integrala termenului al doilea se anulează pe cînd integrala primului termen ne dă $2 \cos 2\pi \nu t \frac{\sin \mu r}{r\mu}$. Se obține astfel :

$$E_s = \frac{e^2}{Rmc^2} 4\pi E_p \int_0^{\infty} \rho r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr.$$

Expresia :

$$f = 4\pi \int_0^{\infty} \rho r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr \qquad \text{(II, 8—7)}$$

este denumită *factor atomic*[1]). Amplitudinea poate fi scrisă atunci sub forma :

$$E_s = \frac{e^2}{Rmc^2} f E_p. \qquad \text{(II, 8—8)}$$

[1]) Compară cu (II,5 — 5).

Introducînd factorul de polarizare din (II, 8—4), raportul intensităților pentru un gaz care conține N atomi ia valoarea:

$$\frac{J_s}{J_0} = N \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} f^2. \qquad \text{(II, 8—9)}$$

Pentru unghiuri ϑ foarte mici, μ ia de asemenea valori mici iar $\frac{\sin \mu r}{\mu r}$ tinde spre unitate. În aceste condiții (II, 8 — 7) ia forma:

$$f = 4\pi \int_0^\infty \rho r^2 \, dr. \qquad \text{(II, 8—7')}$$

Cum $4\pi r^2 \rho \, dr$ reprezintă numărul electronului dZ dintr-un strat sferic elementar, de grosime dr, integrala devine egală cu numărul electronilor Z din învelișul electronic al atomului. Pentru unghiuri mici de împrăștiere, factorul atomic atinge deci o valoare maximă f_{max}, egală cu numărul total al electronilor din atom:

$$f_{max} = Z. \qquad \text{(II, 8—10)}$$

Factorul atomic ajunge la valoarea sa maximă pentru unghiuri mici de împrăștiere fiindcă în aceste condiții diferențele de drum sînt neglijabile și deci razele nu sînt slăbite prin interferență în interiorul atomului.

Factorii atomici se mijlocesc în general prin calcule teoretice. Deosebit de ușor se obține printr-un calcul cuanto-mecanic, factorul atomic al hidrogenului. În adevăr, probabilitatea ca electronul din atomul de hidrogen să se găsească în volumul $d\tau$, egal cu unitatea, este ψ^2, ψ fiind funcția de undă corespunzătoare [1]). Aceasta însă reprezintă aici chiar densitatea electronică $\rho(r)$. Plecînd de la starea fundamentală a hidrogenului ψ_{1s} pentru care [2])

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-\frac{r}{a_0}},$$

putem scrie:

$$\rho(r) = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}.$$

Conform ecuației (II, 8—7) factorul atomic este acum dat de integrala:

$$f = \frac{4}{a_0^3} \frac{1}{\mu} \int_0^\infty r e^{-\frac{2r}{a_0}} \sin \mu r \, dr. \qquad \text{(II, 8—11)}$$

Înlocuind $\sin \mu r$ prin $e^{2i\mu r}$ și integrînd prin părți, se obține:

$$f = \frac{1}{\left(1 + \frac{\mu^2 a_0^2}{4}\right)^2}. \qquad \text{(II, 8—12)}$$

---

[1]) Vol. I, 1, p. 249.
[2]) Vol. I, 1, Apendice X, p. 517.

Cîteva valori ale factorului atomic al hidrogenului, în funcție de $\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$, calculate după această formulă sînt date în tabloul II—8. Se vede cum, menținînd λ constant, factorul atomic scade repede cînd unghiul ϑ crește.

TABLOUL II — 8

Factorul atomic al hidrogenului în funcție de $\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$

$\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}10^8$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1
f	1	0,81	0,48	0,25	0,13	0,07	0,04	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00

În caz că nu poate fi obținută expresia funcției de undă, ecuația densității electronilor $\rho(r)$ poate fi dedusă din teoria lui Thomas-Fermi privitoare la distribuția sarcinilor în învelișul electronic al unui atom [1]). Vom trece peste această metodă de calcul, dar vom prezenta în tabloul II—9 valorile factorilor atomici [2]) ai cîtorva elemente, în funcție de $\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$.

TABLOUL II — 9

Valorile factorilor atomici

$\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}10^8$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1
H	1,0	0,81	0,48	0,25	0,13	0,07	0,04	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00
He	2,0	1,88	1,46	1,05	0,75	0,52	0,35	0,24	0,18	0,14	0,11	0,09
Li^+	2,0	1,96	1,8	1,5	1,3	1,0	0,8	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3
Li	3,0	2,2	1,8	1,5	1,3	1,0	0,8	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3
Be^{++}	2,0	2,0	1,9	1,7	1,6	1,4	1,2	1,0	0,9	0,7	0,6	0,5
Be	4,0	2,9	1,9	1,7	1,6	1,4	1,2	1,0	0,9	0,7	0,6	0,5
B	5,0	3,5	2,4	1,9	1,7	1,6	1,4	1,3	1,2	1,0	0,9	0,7
C	6,0	4,6	3,0	2,2	1,9	1,7	1,6	1,4	1,3	1,2	1,0	0,9
N	7,0	5,8	4,2	3,0	2,3	1,9	1,65	1,55	1,5	1,4	1,3	1,15
O	8,0	7,1	5,3	3,9	2,9	2,2	1,8	1,6	1,5	1,4	1,35	1,25
F^-	10,0	8,7	6,7	4,8	3,5	2,8	2,2	1,9	1,7	1,55	1,5	1,35
F	9,0	7,8	6,2	4,45	3,35	2,65	2,15	1,9	1,7	1,6	1,5	1,35
Ne	10,0	9,3	7,5	5,8	4,4	3,4	2,65	2,2	1,9	1,65	1,55	1,5
Na	11,0	9,65	8,2	6,7	5,25	4,05	3,2	2,65	2,25	1,95	1,75	1,6
Mg	12,0	1,5	8,6	7,22	5,05	4,8	3,85	3,15	2,55	2,2	2,0	1,8
Al	13,0	11,0	8,95	7,75	6,6	5,5	4,5	3,7	3,1	2,65	2,3	2,0
Si	14,0	11,35	9,4	8,2	7,15	6,05	5,05	4,2	3,4	2,95	2,6	2,3
P	15,0	12,4	10,9	8,45	7,45	6,5	5,65	4,8	4,05	3,4	3,0	2,0
S	16,0	13,6	10,7	8,95	7,85	6,85	6,0	5,25	4,5	3,9	3,35	2,0
S^{6+}	10,0	9,85	9,4	8,7	7,85	6,85	6,05	5,25	4,5	3,9	3,35	2,9
Cl	17,0	14,6	11,3	9,25	8,05	7,25	6,5	5,75	5,05	4,4	3,85	3,35
Cl^-	18,0	15,2	11,5	9,3	8,05	7,25	6,5	5,75	5,05	4,4	3,85	3,35
A	18,0	15,9	12,6	10,4	8,7	7,8	7,0	6,2	5,4	4,7	4,1	3,6

[1]) A se vedea spre exemplu: H. HELLMANN, „Einführung in die Quanten-Chemie", Leipzig und Wien, 1937, p. 10. A. EUCKEN, „Lehrbuch der chemischen Physik", Leipzig, vol. I, 1949, p. 250.

[2]) Pentru date mai complete: L. BRAGG, op. cit., Apendice IV, p. 329. A. EUCKEN, „Hand und Jahrbuch der chemischen Physik", vol. VIII, 2, p. 190.

Verificarea experimentală a rezultatelor obținute mai sus s-a făcut îndeosebi pe gaze rare grele (Ne, A) și vapori metalici (Hg). O comparație între valorile experimentale ale factorului atomic al argonului și valorile sale teoretice, calculate după metoda lui Thomas-Fermi dovedește că acordul poate fi considerat satisfăcător.

Să considerăm, în continuare, difracția razelor X produsă de moleculele unui gaz. Fie, mai întîi, o moleculă biatomică, ai cărei atomi au centrele în punctele A și B : fig. II — 35. Să avem în vedere razele împrăștiate de cei doi atomi în direcțiile AS și BS', care formează cu raza incidentă unghiul ϑ.

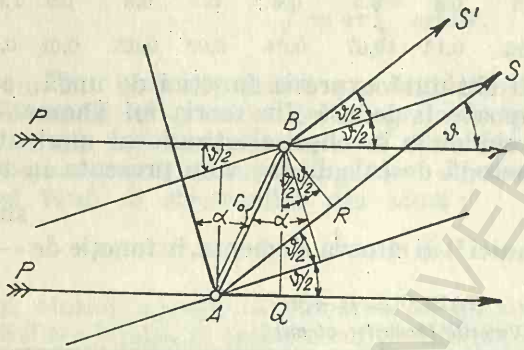


Fig. II—35. — Interferența razelor X într-o moleculă biatomică.

Făcînd abstracție de factorul de polarizare, amplitudinea E_s a razei AS se obține din ecuațiile (II, 8—8) și (II, 8—1) :

$$E_A = \frac{e^2}{Rmc^2} E_0 f_A \cos 2\pi\nu t, \qquad \text{(II, 8—13)}$$

f_A fiind factorul atomic al atomului A. Totodată se vede din figură că pentru diferența de drum dintre razele AS și BS' putem scrie succesiv :

$$\Delta = AR - AQ = r_0 \left[\sin\left(\alpha + \frac{\vartheta}{2}\right) - \sin\left(\alpha - \frac{\vartheta}{2}\right) \right] = 2r_0 \cos\alpha \sin\frac{\vartheta}{2},$$

unde r_0 este distanța dintre cei doi atomi A și B, iar α este unghiul format de normala la planele care înjumătățesc unghiul ϑ și direcția r_0. Amplitudinea razei BS' ia astfel valoarea :

$$E_B = \frac{e^2}{Rmc^2} E_0 f_B \cos 2\pi\nu\left(t + \frac{\Delta}{c}\right). \qquad \text{(II, 8—14)}$$

Amplitudinea rezultată E se obține suprapunînd cele două amplitudini E_A, E_B :

$$E = \frac{e^2}{Rmc^2} E_0 \left[f_A \cos 2\pi\nu t + f_B \cos 2\pi\nu\left(t + \frac{\Delta}{c}\right) \right] =$$

$$= \frac{e^2}{Rmc^2} E_0 \left[\left(f_A + f_B \cos\frac{2\pi\nu\Delta}{c} \right) \cos 2\pi\nu t - f_B \sin 2\pi\nu t \sin\frac{2\pi\nu\Delta}{c} \right]. \qquad \text{(II, 8 — 15)}$$

Ridicînd la pătrat și formînd media temporară a expresiilor care depind de timp, se obține:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4}\left[\left(f_A + f_B \cos\frac{2\pi\nu\Delta}{c^2}\right)^2 + f_B^2 \sin^2\frac{2\pi\nu\Delta}{c}\right] = \quad \text{(II, 8 — 16)}$$

$$= \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4}\left(f_A^2 + 2 f_A f_B \cos\frac{2\pi\nu\Delta}{c} + f_B^2\right),$$

media termenului în $\sin 2\pi\nu t \cos 2\pi\nu t$ fiind nulă. Această formulă este valabilă numai pentru o poziție determinată a axei moleculei, caracterizată prin unghiurile α și ψ. Pentru a elimina această limitare este necesară medierea termenului al doilea pentru totalitatea pozițiilor moleculei în spațiu:

$$\overline{\cos\frac{2\pi\nu\Delta}{c}} = \frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \cos\frac{2\pi\nu\left(2r_0\cos\alpha\sin\frac{\vartheta}{2}\right)}{c}\sin\alpha\,d\alpha\,d\psi}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\alpha\,d\alpha\,d\psi}.$$

Punînd $\mu = 4\pi\dfrac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$, integrala de la numărător devine:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\cos(r_0\mu\cos\alpha)\sin\alpha\,d\alpha\,d\psi.$$

Pentru integrare, procedăm ca și la efectuarea integralei (II, 8 — 6) prin a utiliza substituția $\mu r_0\cos\alpha = u$, deci $\mu r_0 \sin\alpha\,d\alpha = -du$ și a integra între $-\mu r_0$ și $+\mu r$.

Se obține:

$$-\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\frac{\cos u}{\mu r_0}du\,d\psi = 2\pi.\,2\frac{\sin\mu r_0}{\mu r_0} = 4\pi\frac{\sin\mu r_0}{\mu r_0}.$$

Cum integrala de la numitor este egală cu 4π, rezultă:

$$\overline{\cos\frac{2\pi\nu\Delta}{c}} = \frac{\sin\mu r_0}{\mu r_0}.$$

Introducînd factorul de polarizare și extinzînd procesul de difracție la un gaz care ar conține N molecule, se obține următoarea expresie a intensității:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} N\left(f_A^2 + 2 f_A f_B\frac{\sin\mu r_0}{\mu r_0} + f_B^2\right)\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}. \quad \text{(II, 8—17)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru molecule formate dintr-un număr mai mare de atomi rezultatul precedent ia forma generală :

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} N \sum_{jk} f_j f_k \frac{\sin \mu r_{jk}}{\mu r_{jk}} \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}, \qquad \text{(II, 8—18)}$$

r_{jk} fiind distanța dintre atomii j și k. Particularizînd această formulă

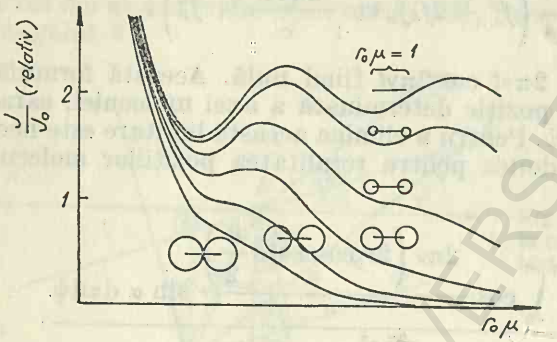


Fig. II—36. — Difracția unei molecule biatomice pentru diferiți factori atomici.

pentru o moleculă biatomică, regăsim formula (II, 8—17). În adevăr, considerînd mai întîi cazul cînd atomii sînt identici, $\frac{\sin \mu r_{jk}}{\mu r_{jk}}$ ia valoarea unitate și $f_j f_k$ ia succesiv valorile f_j^2, f_k^2 ; produsul $f_j f_k$ revine de două ori la însumare.

În figura II — 36 este reprezentat [1]) mersul expresiei (II, 8 — 17) în funcție de $\mu r_0 = r_0 \left(4\pi \frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda} \right)$, pentru aceeași distanță interatomică r_0 ; factorul și volumul atomic diferă însă de la curbă la curbă, ceea ce se indică schematic în figură. Așa cum reiese din figură, intensitățile prezintă maxime și minime oglindind interferențe pronunțate la moleculele biatomice formate din atomi mici, în care densitățile de sarcină sînt mari. Curbele cad repede în cazul atomilor voluminoși iar maximele și minimele de pe acestea se estompează. Spre deosebire de curbele din figura II —36, curbele care corespund împrăștierii razelor X produsă de atomi, coboară monoton cu creșterea unghiului de împrăștiere, așa cum reiese și din tabloul II — 8.

Prin analiza mersului intensităților în funcție de unghiul de împrăștiere se pot obține distanțele interatomice din molecule. Pentru aceasta trebuie cunoscuți factorii atomici. Deoarece pozițiile minimelor de pe curbele de împrăștiere, după cum rezultă din figura II — 36, se deplasează numai puțin cu volumul atomic, se pot utiliza factorii atomici calculați în aproximația Thomas-Fermi și redați în tabelele menționate.

[1]) P. Debye, *Ann. Physique* (3), **46**, 809 (1915).

Pentru aplicarea procedeului se face apel la metoda încercărilor. Se pleacă în acest scop de la o reprezentare despre forma moleculei și se variază distanțele interatomice pînă cînd mersul intensităților observate concordă cît mai bine cu mersul celor calculate. În figura II — 37, care

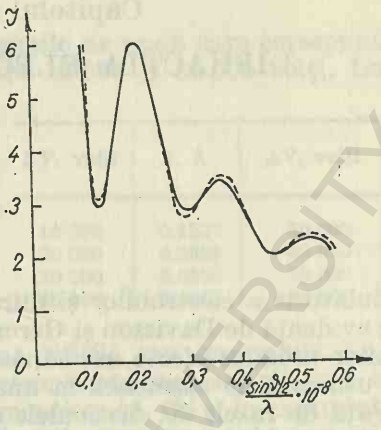


Fig. II—37. —Curba de difracție pentru tetraclorura de carbon.

se referă la vaporii de tetraclorură de carbon, se poate vedea că această concordanță poate fi împinsă pînă la perfecțiune, ceea ce permite determinarea distanțelor interatomice cu extremă exactitate.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul III

DIFRACȚIA ELECTRONILOR

Natura ondulatorie a electronilor şi difracţia fasciculelor de electroni au fost puse în evidenţă de Davisson şi Germer şi de G. P. Thomson [1]). Difracţia electronilor produce efecte asemănătoare celor obţinute cu razele X şi poate fi utilizată de asemenea la analiza aranjamentului atomilor în moleculă. Faţă de razele X, fasciculele de electroni prezintă importante avantaje: pot fi obţinute la intensităţi mari, ceea ce scurtează timpul de expunere a plăcilor fotografice pe care sînt înregistrate fenomenele iar lungimile de undă asociate pot fi variate după dorinţă prin schimbarea convenabilă a potenţialelor de accelerare.

Neglijînd corecţia de relativitate, lungimea de undă a unui fascicul de electroni este dată de ecuaţia lui de Broglie [2]):

$$\lambda = \frac{h}{mv}.$$

Este convenabil să se înlocuiască viteza v prin potenţialul de accelerare ΔV, exprimat în volţi:

$$\frac{1}{2} mv^2 = e \frac{\Delta V}{300}.$$

De unde:

$$v = \sqrt{\frac{2e\,\Delta V}{300\,m}}.$$

Lungimea de undă a fasciculului ia astfel valoarea:

$$\lambda = \frac{h}{(2m\,e)^{1/2}} \Delta V^{-1/2} = 12,25\ \Delta V^{-1/2}\ \text{Å}.$$

---

[1]) Vol. I, 1, p. 239.
[2]) Vol. I, 1, p. 245.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

O expresie mai exactă în care se ține seama de corecția de relativitate a fost dată de Thomson:

$$\lambda = \frac{h}{(me)^{1/2}} \frac{1 + e\,\Delta V}{1\,200\,mc^2} \Delta V^{-1/2}.$$

În tabloul alăturat sînt date lungimile de undă care corespund la potențiale de accelerare cuprinse între 10 000 și 80 000 volți. Lungimile de undă rezultate sînt de 10 — 20 ori mai scurte decît lungimile de undă ale razelor X, utilizate în studiile de difracție.

ΔV, volți	λ, Å	ΔV, volți	λ, Å
10 000	0,1227	50 000	0,0536
20 000	0,0858	60 000	0,0487
30 000	0,0697	70 000	0,0447
40 000	0,0601	80 000	0,0417

Difracția electronilor și-a găsit o aplicare mai frecventă la studiul moleculelor din gaze și la structura filmelor subțiri de pe suprafețe, acolo unde urmărirea difracției razelor X este mai dificilă sau imposibilă. De aceea vom prezenta mai pe larg difracția electronilor în gaze iar aplicarea sa la studiul cristalelor va fi foarte pe scurt menționată. Ca și în capitolul precedent, nu vor fi descrise metodele și tehnicile experimentale care își au locul în lucrări de specialitate [1].

1. DIFRACȚIA ELECTRONILOR RAPIZI LA ATOMI

Pentru tratarea difracției electronilor rapizi în gaze (potențialul $\Delta V > 50\,Z^2$ volți) se poate ține seama de particulele la care are loc difracția atribuindu-le un *potențial* care, față de undele materiale, joacă rolul unui „obstacol". Pentru determinarea amplitudinii fasciculului difractat, vom pleca de la ecuația lui Schrödinger pe care o vom presupune valabilă și în interiorul atomului, unde o particulă din fascicul posedă energia E_p:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - E_p)\,\psi = 0, \qquad \text{(III, 1—1)}$$

unde m este masa electronului iar celelalte mărimi și simboluri au semnificările cunoscute [2]. Funcția de undă ψ se deosebește de funcția de undă ψ^0 a particulelor din fasciculul incident. Însemnînd cu ψ^s funcția de undă a particulelor difractate și admițînd că ψ rezultă din suprapunerea funcțiilor de undă ψ^0 și ψ^s, se poate scrie:

$$\psi = \psi^0 + \psi^s, \quad \psi^s \ll \psi^0. \qquad \text{(III, 1—2)}$$

[1] T. B. Rymer, „Electron Diffraction", London, 1970. H. Eyring, D. Henderson W. Jost, „Physical Chemistry, New York, San Francisco, London, vol. IV, 1970. Capitolul: Diffraction of Electrons by Gases, redactat de S. H. Bauer.

[2] Vol. I, 1, p. 243.

Introducînd această condiție în (III, 1 — 2), se obține :

$$\Delta(\psi^0+\psi^s)+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-E_p)(\psi^0+\psi^s)=\Delta\psi^0+\frac{8\pi^2 m}{h^2}E\psi^0+\Delta\psi^s+$$

$$+\frac{8\pi^2 m}{h^2}E\psi^s=\frac{8\pi^2 m}{h^2}E_p(\psi^0+\psi^s).$$

Cum unda incidentă satisface în tot spațiul ecuația lui Schrödinger, rezultă :

$$\Delta\psi^0+\frac{8\pi^2 m}{h^2}E\psi^0=0.$$

Tratînd funcția ψ^s ca perturbație, ea poate fi neglijată, în membrul al doilea, față de ψ^0 ; rămîne deci expresia :

$$\Delta\psi^s+\frac{8\pi^2 m}{h^2}E\psi^s=\frac{8\pi^2 m}{h^2}E_p\,\psi^0 \qquad \text{(III, 1—3)}$$

Soluția ecuației trebuie să reprezinte o undă de împrăștiere ale cărei origini sînt repartizate continuu în atomul întîlnit de unda incidentă. Această undă o putem reprezenta ca rezultat al suprapunerii unor unde sferice elementare care pleacă din centre punctiforme de împrăștiere. În afara centrelor de împrăștiere, undele satisfac ecuația :

$$\Delta\varphi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}E\varphi=\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{8\pi^2 m}{h^2}E\varphi=0, \qquad \text{(III, 1—4)}$$

iar în centre de împrăștiere ($r=0$) devin infinite ca $\frac{1}{r}$. Undele împrăștiate trebuie să aibă forma :

$$\varphi=C\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r}, \qquad k^2=\frac{8\pi^2 m}{h^2}E,$$

ceea ce se verifică ușor introducînd această expresie în (III, 1 — 4). Pentru ψ^s, ca funcție de variabilele ξ, η, ζ, se obține atunci :

$$\psi^s=\sum_\nu C_\nu\frac{\mathrm{e}^{ikr_\nu}}{r_\nu}=\int c(x,y,z)\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z, \qquad \text{(III, 1—3')}$$

unde $r=\sqrt{(\xi-x)^2+(\eta-y)^2+(\zeta-z)^2}$.

Densitatea centrelor de împrăștiere $c(x, y\ z)$ trebuie să fie acum astfel determinată ca ψ^s, într-un punct P din interiorul domeniului de împrăș-

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tiere să satisfacă ecuația (III, 1 — 3). În acest scop se închide punctul P într-o sferă de rază foarte mică a. Funcția ψ^s se desface atunci în două integrale ψ_1 și ψ_2 care se raportă la sferă și la domeniul din afara sferei. Pentru un punct P, în afara domeniului de împrăștiere, ψ_2 satisface ecuația :

$$\Delta\psi_2 + k^2\,\psi_2 = 0. \qquad \text{(a)}$$

În integrala ψ_1, expresia $e^{ikr} = 1$, căci raza sferei este foarte mică. Integrala ψ_1 ia astfel forma potențialului newtonian :

$$\int \frac{c(x,\,y,\,z)}{r}\,dx\,dy\,dz.$$

În interiorul sferei mici, densitatea $c(x, y, z)$ poate fi considerată constantă. Se demonstrează în teoria potențialului relația :

$$\Delta\psi_1 = -4\pi c, \qquad \text{(b)}$$

în care ψ_1 este de același ordin de mărime ca a^2. Deoarece, ψ_1, din cauza dimensiunilor foarte reduse ale sferei, poate fi neglijată, din (a) și (b) rezultă :

$$\Delta\psi^s + k^2\,\psi^s = -4\pi c. \qquad \text{(III, 1—5)}$$

Comparând acest rezultat cu (III, 1 — 3), se obține :

$$c = -\frac{2\pi m}{h^2}\,E_p\,\psi^0.$$

Dacă, așa cum remarcam mai sus, reprezentăm atomul la care are loc difracția printr-un potențial $V(x, y, z)$ putem scrie, pentru un electron, $E_p = -eV(x, y, z)$. Contribuția unui element de volum $dxdydz$ din atom la amplitudinea A_s a undei difractate, la o distanță R de centrul de împrăștiere, ia deci valoarea :

$$\frac{|d\psi^s|}{|\psi^0|} = \frac{A_s}{A_0} = \frac{2\pi m}{h^2}\,\frac{V(xyz)}{R}\,dx\,dy\,dz. \qquad \text{(III, 1—6)}$$

Ecuația (III, 1 — 6) este analoagă cu (II, 8 — 3), în care densitatea electronilor ρ este înlocuită prin potențialul $V(x, y, z)$. De aici posibilitatea de a calcula intensitatea difractată a unui atom ca și la difracția razelor X, introducînd factorul de fază ($\cos 2\pi\nu t - \mu' r\cos\alpha$) și observînd că în acest caz factorul de polarizare trebuie neglijat. În locul relației (II, 8 — 9) se obține astfel expresia analoagă :

$$\frac{A_s}{A_0} = \sqrt{\frac{J_{s\vartheta}}{J_0}} = \frac{8\pi^2 me}{Rh^2}\int_0^\infty V(r)\,\frac{\sin\mu' r}{\mu' r}\,r^2\,dr, \qquad \text{(III, 1—7)}$$

dacă potențialul V prezintă simetrie sferică în raport cu nucleul. Mărimea μ' este egală cu $4\pi\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$ unde lungimea de undă λ este $\frac{h}{mv}$.

Acest rezultat poate fi adus sub o formă avantajoasă observînd că potențialul $V(r)$ provine, parte din atracția nucleului, parte din repulsia electronilor.

În imediata vecinătate a nucleului, acțiunea electronilor poate fi neglijată și în consecință:

$$V = \frac{Ze}{r}, \text{ cînd } r \to 0.$$

La o distanță mai mare, cîmpul nucleului este compensat în cea mai mare parte de electroni și cu creșterea razei V tinde spre zero ca $\frac{1}{r}$. Integrînd de două ori prin părți, rezultă succesiv:

$$\int_0^\infty V(r)\frac{\sin\mu' r}{\mu'} r\,dr = -\frac{Vr\cos\mu' r}{\mu'^2}\Big|_0^\infty + \int_0^\infty \frac{\cos\mu' r}{\mu'^2}\frac{d(Vr)}{dr}dr =$$

$$= \frac{Ze}{\mu'^2} + \frac{\sin\mu' r}{\mu'^2}\frac{d(Vr)}{dr}\Big|_0^\infty - \frac{1}{\mu'^2}\int_0^\infty \frac{\sin\mu' r}{\mu' r^2}\frac{d^2(Vr)}{dr^2}dr =$$

$$= \frac{Ze}{\mu'^2} - \frac{e}{\mu'^2}\int_0^\infty \frac{\sin\mu' r}{\mu' r} 4\pi\rho_e' r^2\,dr, \qquad \text{(III, 1—8)}$$

deoarece în interiorul norului electronic este valabilă ecuația lui Poisson:

$$\Delta V = \frac{1}{r}\frac{d^2(V)r}{dr^2} = -4\pi\rho_e = -4\pi\rho_e',$$

ρ_e' fiind numărul de electroni din unitatea de volum. Ținînd seamă de expresia (II, 8 — 7) a factorului atomic f, și de semnificarea mărimii μ', raportul amplitudinilor din (III, 1 — 7), pentru N atomi care formează masa gazului devine:

$$\frac{A_s}{A_0} = \frac{8\pi^2 me^2}{Rh^2} N\frac{Z-f}{\mu'^2} = \frac{e^2}{2Rmv^2} N(Z-f)\frac{1}{\sin^2\frac{\vartheta}{2}}, \qquad \text{(III, 1—9)}$$

iar raportul intensităților:

$$\frac{J_{s\vartheta}}{J_0} = \frac{64\pi^4 m^2 e^4}{R^2 h^4} N(Z-f)^2 = \frac{e^4}{4R^2 m^2 v^4} N(Z-f)^2 \frac{1}{\sin^4\frac{\vartheta}{2}}. \qquad \text{(III, 1—10)}$$

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Acest rezultat poate fi obținut de asemenea aplicînd datele și metodele din mecanica clasică, fără a face apel la o reprezentare prin unde a particulelor care se difractă, îndeosebi cînd f este neglijabil în raport cu Z. Această cerință este îndeplinită la împrăștierea particulelor grele (protoni, raze α...) produsă de nucleele atomice. Furnizînd date importante despre nucleele atomice, tema va fi reluată la studiul nucleului, cînd se va aplica, pentru deducerea formulei (III,1 —10) mecanica clasică.

În formulele (III, 1 — 9) și (III, 1 — 10), f are aceeași semnificare ca și la difracția razelor X. În difracția electronilor, o pondere predominantă revine însă sarcinii nucleare Z, a cărei influență este opusă învelișului electronic. La o specie atomică determinată, cu sarcina nucleară Z, intensitatea fasciculului electronic difractat scade mult mai repede cînd μ (respectiv ϑ) crește, decît a unui fascicul de raze X.

Verificarea ecuației (III, 1 — 10) pentru electroni rapizi s-a făcut la cîteva gaze monoatomice grele. Rezultatele nu prezintă o însemnătate deosebită. Cu mult mai importantă este difracția electronilor la molecule, pe care o vom prezenta în cele ce urmează.

2. DIFRACȚIA ELECTRONILOR RAPIZI LA MOLECULE

Calculele efectuate la deducerea ecuației (III, 8 — 18) pentru difracția razelor X, duc imediat și la formula corespunzătoare pentru difracția electronilor rapizi dacă înlocuim expresia $\frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} f$ prin (III, 1 — 10) raportată la un singur atom. Deoarece $\mu' = 4\pi \frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda} = 4\pi \frac{mv}{h} \sin\frac{\vartheta}{2}$ se obține, pentru molecule poliatomice, rezultatul:

$$\frac{J_s}{J_0} = \frac{64\pi^4 m^2 e^4}{R^2 h^4 \mu'^4} \sum_{jk} (Z_j - f_j)(Z_k - f_k) \frac{\sin \mu' r_{jk}}{\mu' r_{jk}} =$$

$$= \frac{e^4}{4R^2 m^2 v^4} \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}} \sum_{jk} (Z_j - f_j)(Z_k - f_k) \frac{\sin \mu' r_{jk}}{\mu' r_{jk}}. \quad \text{(III, 2—1)}$$

Pentru o moleculă biatomică, rezultatul devine:

$$\frac{J_s}{J_0} = \frac{64\pi^4 m^2 e^4}{R^2 h^4 \mu'^4} \left[(Z_A - f_A)^2 + 2 (Z_A - f_A)(Z_B - f_B) \frac{\sin \mu' r_0}{\mu' r_0} + (Z_B - f_B)^2 \right]. \quad \text{(III, 2—2)}$$

Așa cum era firesc, factorul de polarizare $\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}$ a fost omis.

Dependența intensității J_s de variabilele $\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$ și de μ' este reprezentată în figura III — 1. La trasarea curbei *1* a fost variată expresia

$\frac{(Z-f)^2}{\mu'^4}$ iar pentru curba 2, factorul $\frac{\sin \mu' r_0}{\mu' r_0}$. Curba punctată redă intensitatea rezultată. Din cauza scăderii repezi a expresiei $\frac{(Z-f)^2}{\mu'^4}$, oscilațiile

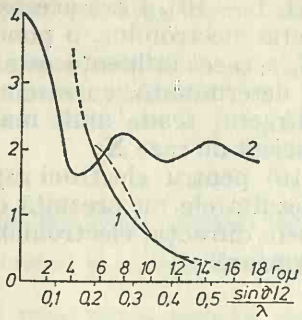


Fig. III — 1. — Compunerea curbelor de împrăștiere pentru Br_2.
1 — Factorul atomic ; *2* — factorul de interferență. Curba rezultantă : punctat.

funcției $\frac{\sin \mu' r_0}{\mu' r_0}$ dispar aproape complet și curba intensității prezintă trepte puțin pronunțate.

Aplicarea ecuațiilor (III, 2—1) și (III, 2—2) poate fi întreprinsă tot prin metoda încercărilor. Într-o primă aproximație se poate neglija factorul atomic f, înlocuind diferența $Z - f$ prin Z. Plecînd apoi de la un anumit model fizic al moleculei se calculează mersul intensității, cu ajutorul ecuațiilor menționate și se compară cu mersul său obținut experimental. În a doua aproximație se reia calculul exact, utilizînd valorile diferenței $Z - f$. Metoda poate fi aplicată cu succes la determinarea parametrilor moleculelor formate dintr-un număr mic de atomi.

Pentru exemplificare să urmărim analiza moleculei de formaldehidă CH_2O, efectuată de Stevenson, Lu Valle și Schomaker [1]) în 1939. Numărul parametrilor care revin unei molecule formate din n atomi fiind egal cu $3n - 6$, s-ar cere determinarea a 6 parametri pentru formaldehidă, care conține 4 atomi. În realitate problema poate fi mult simplificată, în urma unor considerații cu totul plauzibile din punct de vedere chimic. Astfel, se poate presupune că molecula are simetria C_{2v}, pentru a cărei descriere sînt necesari numai 3 parametri : lungimea legăturilor C—O și C—H precum și unghiul H—C—H. Lucrînd cu un jet de vapori și la presiune joasă pentru a evita polimerizarea formaldehidei s-au obținut rezultatele reprezentate grafic în figura III — 2. Curba care reprezintă intensitatea în funcție de $\mu' = 4 \frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$ prezintă 5 maxime și 5 minime pentru μ' cuprins între 3,7 și 27,5 $Å^{-1}$.

Prima etapă în valorificarea datelor experimentale a constat în calcularea curbei de difracție pentru o moleculă biatomică cu distanța C—O = 1,20 Å. Au apărut 5 maxime pentru valorile factorului μ' concordante

[1]) J. C. D. Brand, J. C. Speakman, op.cit., p. 235—236.

cu cele observate. Adăugînd la această valoare cele două momente de inerție, deduse din date spectrale, structura formaldehidei a putut fi rezolvată. S-a dedus pentru legătura C—H o lungime de 1,09 Å iar pentru unghiul H—C—H o valoare de 120°. În etapa finală, cei trei parametri astfel

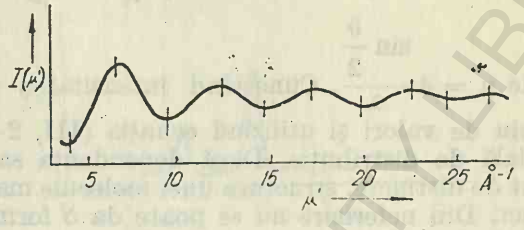


Fig. III—2. — Curba intensităților, calculate pentru formaldehidă.

obținuți sînt introduși în ecuația (III, 2—1), pentru a calcula exact curba de difracție. Se ajunge la o bună concordanță între maximele observate și cele deduse prin calcul.

O simplificare drastică se poate introduce la analiza structurii tetraclorurii de carbon CCl_4. Fiind formată din 5 atomi, s-ar cere, după formula generală, determinarea a 9 parametri: 4 distanțe C—Cl, spre exemplu, și 5 unghiuri Cl—C—Cl. Ținînd însă seama de datele chimice, molecula de CCl_4 trebuie să aibă configurație tetraedrică. În aceste condiții, molecula este definită printr-un singur parametru: lungimea legăturii C—Cl sau distanța Cl···Cl egală dealtfel cu $\sqrt{8/3}$ din lungimea C—Cl. Atribuind acestei lungimi 1,76 Å, distanța Cl ··· Cl ia valoarea 2,876 Å. Introducînd aceste valori în ecuația (III. 2 — 1) se obține o curbă cu maxime și minime în bună concordanță cu cele observate experimental, ceea ce confirmă modelul tetraedric și lungimea legăturii C—Cl, aleasă ca parametru molecular.

Molecula de benzen C_6H_6 constituie un alt exemplu instructiv. După numărul atomilor, acestei molecule îi revin 30 de parametri. În realitate, este o structură D_{6h} definită prin numai doi parametri: lungimile legăturilor C—C și C—H. Primul parametru este cu mult mai important și o curbă de difracție corectă poate fi obținută utilizînd trei grupe de termeni a căror bază o formează unicul parametru C—C: prima grupă conține 6 termeni pentru care r = C—C, care corespunde la 6 perechi de atomi de carbon vecini; a doua grupă pentru care $r = \sqrt{3}$ (C—C) corespunde la 6 perechi de atomi alternativi iar a treia grupă, pentru care $r = 2$(C—C), se referă la cele 3 perechi de atomi opuși. Rezultă pentru legătura C—C o lungime de 1,39 Å.

În metoda încercărilor succesive, exemplificată mai înainte, rezultatele pot depinde de modelul molecular utilizat, ceea ce răpește metodei obiectivitatea și siguranța. O metodă care se dispensează de modele moleculare, descrisă de Pauling și Brockway [1]) se bazează pe utilizarea funcției *radiale de distribuție*. Debye [2]) a aplicat o funcție radială de distribuție de formă asemănătoare, pentru interpretarea rezultatelor obținute la studiul lichidelor și solidelor amorfe prin difracția razelor X.

---

[1]) L. Pauling, L. O. Brockway, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2684 (1935).
[2]) P. Debye, *Phys. Z.*, **40**, 573 (1939); *J. Chem. Phys.*, **9**, 55 (1941).

Pentru molecule individuale, funcția radială de distribuție $f(r)$ poate fi definită prin integrala [1])

$$f(r) = k\int_0^\infty I_s \frac{\sin \mu r}{\mu r} \, d\mu, \qquad \text{(III, 2—3)}$$

unde $\mu = 4\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$. Cunoscînd intensitatea difractată I_s pentru un domeniu de valori și utilizînd ecuația (III, 2—3) se poate deduce funcția radială de distribuție. Dacă dependența sa de r prezintă maxime suficient de distincte, structura unei molecule mai simple poate fi determinată direct. Din nefericire nu se poate da o formă explicită intensității I_s în funcție de μ. De aceea, pentru efectuarea calculelor, Pauling și Brockway au trebuit să recurgă la un procedeu mai simplu, înlocuind integrala prin suma :

$$f(r) = k \sum_k I_k \frac{\sin \mu_k r}{\mu_k r}, \qquad \text{(III, 2—4)}$$

k fiind o constantă adecvată iar I_k maximul de ordinul k, pentru μ_k Å^{-1}.

Cu toată simplificarea radicală aplicată, funcția radială obținută s-a dovedit perfect utilizabilă. În figura III — 3 este redată funcția de distribuție $f(r)$ obținută de Pauling și Brockway pentru tetraclorura de carbon, însumînd numai 10 termeni, din dezvoltarea (III, 2 — 4). Primul maxim apare pentru $r = 1{,}74$ Å și corespunde lungimii legăturii C—Cl; al doilea, mult mai accentuat, la 2,85Å, corespunde distanței Cl ··· Cl. Ambele valori sînt în bun acord cu datele obținute pe alte căi. Celelalte maxime — false — provin din limitarea numărului de termeni luați în calcul din dezvoltarea (III, 2 — 4).

Prezența maximelor false și tendința la suprapunere a maximelor semnificative, chiar și pentru molecule simple, limitează valoarea practică

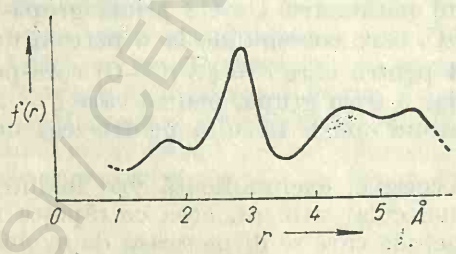


Fig. III — 3. — Curba de distribuție radială pentru CCl_4 (Pauling-Brockway).

a metodei. Pentru depășirea acestor dificultăți, au fost îmbunătățite atît tehnicile experimentale de măsurare a intensităților difractate cît și procedeele de evaluare exactă a funcției radiale de distribuție.

[1]) J. C. Brand, J. C. Speakman, op.cit., p. 238. Pentru deducerea formulei : T. B. Rymer, op.cit., p. 191 ; H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, op. cit., p. 774.

Pentru o mai exactă determinare experimentală a intensităților a fost introdusă așa-numita *metodă a sectorului rotitor*. Nu vom prezenta această metodă a cărei descriere face obiectul unor lucrări de specialitate [1]).

Prin determinarea exactă a intensităților s-a dat posibilitatea eliminării „fondului fix" provenit din împrăștierea atomică și să se obțină

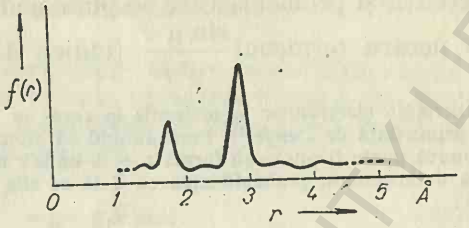


Fig. III — 4. — Curba de distribuție radială pentru CCl_4 (Bartell et al.).

astfel numai difracția interatomică. Apoi au fost elaborate metode pentru integrarea numerică [2]) a ecuației (III, 2 — 3).

Pentru a reduce cît mai mult posibil maximele false cauzate de limitarea domeniului în care pot fi măsurate intensitățile, se introduce un factor exponențial de amortizare $e^{-b\mu^2}$, în care b este un parametru ajustabil. Calitatea curbelor de distribuție radială, rezultate în urma îmbunătățirilor menționate este ilustrată în figura III — 4, în care este trasată curba obținută de Bartell, Brockway și Schwendeman [3]) pentru tetraclorura de carbon. Calitatea superioară a acesteia față de a curbei din figura III—3 este evidentă. Îmbunătățind astfel curbele de distribuție radială, se obține o mai clară poziție a punctelor de maximă : difracția electronică devine o metodă exactă de determinare a distanțelor interatomice.

Înainte de introducerea îmbunătățirilor schițate mai înainte, un grup de cercetători norvegieni au imaginat o altă distribuție radială care prezintă reale avantaje față de funcția inițială a lui Pauling și Brockway. Noua distribuție, $\sigma(r)$, este proporțională cu $\frac{f(r)}{2}$.

Pentru a exemplifica mersul acesteia redăm în figura III—5 distribuția $\sigma(r)$ în funcție de r. Curba obținută de Hassel și Viervoll[4]) pentru ciclopropan prezintă trei maxime semnificative :

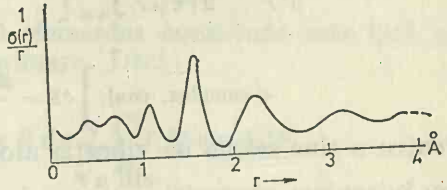


Fig. III — 5. — Curba de distribuție pentru ciclopropan.

pentru r = 1,08, 1,54 și 2,24 Å. Primul maxim corespunde lungimii legăturii C—H, al doilea și cel mai intens, lungimii legăturii C—C iar al treilea distanței H···H. Molecula are simetria D_{3h}, în care unghiul H—C—H are 118° iar unghiul C—C—H, 110°.

La deducerea formulelor (III, 2 — 1) și (III, 2 — 2) s-a presupus că moleculele constituie sisteme rigide în care distanțele interatomice păstrează valori constante. În realitate atomii din moleculă efectuează miș-

[1]) T. B. Rymer, op.cit., p. 39 ; H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, op.cit., p. 769.
[2]) J. C. D. Brand, J. C. Speakman, op.cit., p. 239.
[3]) L. S. Bartell, L. O. Brockway, R. M. Schwendeman, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1854 (1955).
[4]) Hasser, Viervoll, *Acta Chem. Scand.*, **1**, 149 (1947).

cări de vibrație în jurul pozițiilor lor de echilibru. Perioada de vibrație este însă cu mai multe ordine de mărime superioară timpului de interacție dintre electroni și molecule. În decursul procesului de difracție, distanțele interatomice rămîn deci neschimbate și formulele menționate sînt corecte. În urma vibrației atomilor, distanțele r_{ij} și r_0 sînt supuse însă la fluctuații și problema care se pune acum constă în a calcula valoarea medie pentru termenul $\frac{\sin \mu' r}{\mu' r}$ (indicii distanței r pot fi omiși).

Difracția electronilor la molecule la care au loc vibrații interne a fost considerată pentru prima dată de Debye [1]). Presupunînd că atomii execută vibrații armonice, o distanță interatomică poate fi pusă sub forma $r + \delta$, unde r este valoarea sa de echilibru. La o temperatură determinată, probabilitatea ca δ să se afle cuprins între δ și $\delta + d\delta$ este dată de factorul:

$$\frac{\Delta}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{\delta^2}{\Delta^2}} d\delta,$$

în care Δ este rădăcina mediei pătratelor fluctuației distanțelor de la valoarea sa de echilibru. Media expresiei $\frac{\sin \mu' r}{\mu' r}$ este dată de integrala:

$$\overline{\frac{\sin \mu' r}{\mu' r}} = \frac{\Delta}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \mu'(r+\delta)}{\mu'(r+\delta)} e^{-\frac{\delta^2}{\Delta^2}} d\delta. \qquad \text{(III, 2—5)}$$

În termenul de la numitor, δ poate fi omis deoarece reprezintă numai cîteva procente din r. Dezvoltînd sinusul sumei rezultă:

$$\overline{\frac{\sin \mu' r}{\mu' r}} = \frac{\Delta}{\sqrt{\pi} \mu' r} \int_{-\infty}^{+\infty} (\sin \mu' r \cos \mu' \delta + \cos \mu' r \sin \mu' \delta) e^{-\frac{\delta^2}{\Delta^2}} d\delta.$$

În termenul al doilea de sub integrală, $\sin \mu' \delta$ poate fi înlocuit prin $\mu' \delta$ deoarece δ este foarte mic; integrala acestui termen ia astfel valoarea zero. Exprimînd $\cos \mu' \delta$ cu ajutorul identității lui Euler, se obține:

$$\overline{\frac{\sin \mu' r}{\mu' r}} = \frac{\Delta \sin \mu' r}{2\sqrt{\pi} \mu' r} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[e^{-\left(\frac{\delta}{\Delta} + i \frac{\mu' \Delta}{2}\right)^2 - \frac{\mu'^2 \Delta^2}{4}} + \right. \qquad \text{(III, 2—6)}$$

$$\left. + \text{complex. conj.} \right] d\delta = \frac{\sin \mu' r}{\mu' r} e^{-\frac{\mu'^2 \Delta^2}{4}}.$$

Pentru a ține seama de vibrația atomilor, ecuațiile trebuie modificate prin înlocuirea expresiei $\frac{\sin \mu' r}{\mu' r}$ prin media sa dată de (III, 2 — 6):

$$\frac{J_s}{J_0} = \frac{64\pi^4 m^2 e^4}{R^2 h^4 \mu'^4} \sum_{jk} (Z_j - f_j)(Z_k - f_k) \frac{\sin \mu' r_{jk}}{\mu' r_{jk}} e^{-\frac{\mu'^2 \Delta^2}{4}} \qquad \text{(III, 2—7)}$$

$$\frac{J_s}{J_0} = \frac{64\pi^4 m^2 e^4}{R^2 h^4 \mu'^4} \left[(Z_A - f_A)^2 + 2(Z_A - f_A)(Z_B - f_B) \frac{\sin \mu' r_0}{\mu' r_0} e^{-\frac{\mu'^2 \Delta^2}{4}} + (Z_B - f_B)^2 \right]. \qquad \text{(III, 2—8)}$$

[1]) P. J. W. Debye, *J.Chem.Phys.*, **9**, 55 (1941).

Prima ecuație se referă la molecule poliatomice iar a doua la molecule biatomice.

3. DIFRACȚIA ELECTRONILOR ÎNCEȚI

Pentru caracterizarea interacțiilor dintre moleculele unui gaz și fasciculele de electroni lenți nu trebuie urmărită dependența intensității difractate de unghi ci slăbirea fasciculelor în urma trecerii lor prin gaz. În acest caz este valabilă relația evidentă :

$$\frac{dJ}{J} = -qN\,dx, \qquad \text{(III, 3—1)}$$

în care N este numărul particulelor gazoase pe unitate de volum, iar dx drumul elementar parcurs de fascicul. Mărimea q reprezintă secțiunea eficace a unei particule (atom, moleculă). Integrînd între $x = 0$ și $x = l$, l fiind parcursul total al fasciculului incident, rezultă :

$$\frac{J}{J_0} = e^{-qNl}. \qquad \text{(III, 3—2)}$$

Intensitatea împrăștiată sub un unghi solid elementar $d\omega = \sin\vartheta d\vartheta\, d\psi$ poate fi exprimată prin produsul $Jf(\vartheta)\,d\omega$, depinde adică de unghiul ϑ și este proporțională cu intensitatea J. Radiația care iese dintr-un volum elementar $dV = Sdx$ în spațiul ambiant ia astfel valoarea :

$$Sdx\,J_0\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} f(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\psi = 2\pi S\,dx\,J_0\int_0^{\pi} f(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta. \qquad \text{(III, 3—3)}$$

Radiația care iese din volumul elementar considerat este însă egală cu diminuția $-SdJ$ a radiației primare. Deci :

$$-SdJ = 2\pi\,S\,dx\,J_0\int_0^{\pi} f(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta.$$

Înlocuind variația dJ prin expresia sa scoasă din (III, 3 — 1) și efectuînd simplificările corespunzătoare, se obține :

$$qN = 2\pi\int_0^{\pi} f(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta. \qquad \text{(III, 3—4)}$$

Această ecuație exprimă dependența dintre secțiunea eficace a unei particule față de electroni și intensitatea de împrăștiere în întregul spațiu.

Experimental, a fost determinată secțiunea eficace față de electroni la mai multe gaze mono- și poliatomice. În figura III — 6 sînt date secțiunile eficace ale cîtorva gaze monoatomice (A, Kr, Xe) în funcție

de viteza electronilor. Este de observat că secțiunea eficace, departe de a rămîne constantă, variază simțitor cu viteza electronilor aplicați. Mersul curbelor din figură, pentru cele trei elemente chimic înrudite, este asemănător, o dovadă că electronii exteriori din atom determină fenomenele

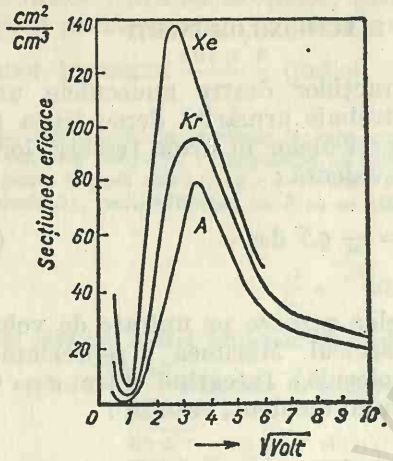


Fig. III — 6. — Secțiunile eficace ale unor gaze rare, față de electroni.

de difracție. Secțiunea eficace trece printr-un minim (pentru o viteză a electronilor de circa 1 volt), urcă la un maxim (pentru o viteză de 3—4 volți) și coboară spre o valoare constantă (după o viteză de 10 volți).

Și la moleculele cu structuri și aranjamente electronice exterioare apropiate, variația secțiunilor eficace cu viteza electronilor aplicați prezintă, ca și la atomi, un mers asemănător. Astfel, secțiunile eficace ale perechilor de molecule N_2O și CO_2, $N \equiv N$ și $CH \equiv CH$, ..., manifestă variații similare la creșterea vitezei electronilor. Pentru ilustrarea regularității redăm, în figura III—7, dependența dintre secțiunile eficace ale unor hidrocarburi saturate și viteza electronilor utilizați.

Deoarece electronii înceți pot străbate abia cîteva straturi atomice de pe suprafața unui cristal, difracția acestora este profund influențată de natura suprafeței cristalului și de prezența gazelor adsorbite pe această suprafață. De aceea, difracția electronilor de joase energii își găsește o

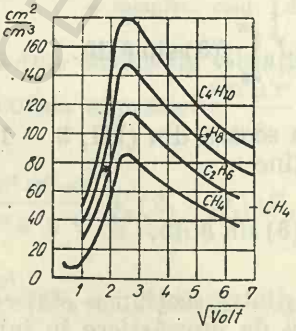


Fig. III — 7. — Secțiunile eficace ale unor hidrocarburi, față de electroni.

aplicație de mare utilitate la studiul fenomenelor de suprafață cum sînt chemosorbția și cataliza, care au deosebită importanță practică în execuția reacțiilor chimice la scară industrială.

4. DIFRACȚIA ELECTRONILOR PRIN CRISTALE [1])

La trecerea lor prin cristale, fasciculele de electroni sînt împrăștiate atît de atomii care formează rețeaua cît și de electronii care formează învelișurile electronice. De aceea diferența de fază din (II, 5—2) trebuie completată cu coordonatele i_1, i_2, i_3 ale unui electron din atomul considerat. Deci:

$$\varphi = 2\pi \left(\frac{x + i_1}{a} h + \frac{y + i_2}{b} k + \frac{z + i_3}{c} l \right), \tag{III, 4—1}$$

h, k, l sînt indicii lui Laue. Lăsînd să cadă o undă plană $e^{2\pi i \frac{\bar{r}}{\lambda}}$ pe un cristal, unda împrăștiată la o mare distanță r este dată de relația:

$$\frac{e^{2\pi i \frac{\bar{r}}{\lambda}}}{r} F e^{i\varphi},$$

în care factorului F îi revine expresia:

$$F = \frac{me^2}{2h^2} (Z - f) \frac{\lambda^2}{\sin^2 \vartheta}. \tag{III, 4—2}$$

Mărimile care figurează aici sînt cunoscute: f este factorul atomic iar ϑ unghiul Bragg. Unda difractată de totalitatea atomilor din cristalul supus trecerii fasciculului electronic ia forma:

$$\psi = \frac{e^{2\pi i \frac{\bar{r}}{\lambda}}}{r} \sum_{\frac{x}{a}} \sum_{\frac{i}{a}} F_i e^{2\pi i \left(\frac{x+i_1}{a} h + \frac{y+i_2}{b} k + \frac{z+i_3}{c} l \right)}, \tag{III, 4—3}$$

F_i fiind factorul F din (III, 4—2) pentru atomul i din celula unitară. Însumarea în raport cu i trebuie extinsă asupra tuturor μ electroni dintr-o celulă iar însumarea în raport cu x, asupra tuturor celulelor din cristal.

Punînd:

$$E = \sum_{\frac{i}{a}} F_i e^{2\pi i \left(\frac{i_1}{a} h + \frac{i_2}{b} k + \frac{i_3}{c} l \right)}, \tag{III, 4—4}$$

$$G = \sum_{\frac{x}{a}} e^{2\pi i \left(\frac{x}{a} h + \frac{y}{b} k + \frac{z}{c} l \right)}, \tag{III, 4—5}$$

expresia (III, 4—3) ia forma:

$$\psi = \frac{e^{2\pi i \frac{\bar{r}}{\lambda}}}{r} E G. \tag{III, 4—6}$$

Intensitatea undei difractate ia valoarea

$$\psi\psi^* = \frac{1}{r^2} |E|^2 |G|^2. \tag{III, 4—7}$$

---

[1]) Pentru o tratare mai completă: T. B. RYMER, op.cit., p. 47.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

E reprezintă *factorul de structură* și depinde de distribuția materiei în celula unitară; G este *factorul de rețea* și depinde de natura rețelei, de forma și dimensiunile cristalului.

Modulul acestuia din urmă poate fi scris sub forma:

$$|G|^2 = \sum_{\frac{x}{a}} \sum_{\frac{x'}{a}} e^{2\pi i \left(\frac{x-x'}{a} h + \frac{y-y'}{b} k + \frac{z-z'}{c} l\right)}. \qquad \text{(III, 4—8)}$$

Maxime clare au loc cînd fiecare termen are aceeași fază, adică h, k, l sînt numere întregi.

Dacă u este viteza electronilor din fascicul, atunci numărul electronilor care străbat unitatea de suprafață în unitatea de timp este egal cu u. Tot astfel, ținînd seama de (III, 4—7), numărul electronilor din fasciculul difractat care trec prin aria elementară dS, perpendiculară pe fascicul și la distanța r de cristal, este:

$$u \psi\psi^* \, \mathrm{d}S = \frac{u}{r^2} E^2 G^2 \, \mathrm{d}S.$$

Cum $\frac{\mathrm{d}S}{r^2}$ reprezintă unghiul solid subîntins de dS, relația precedentă ne arată că raportul dintre numărul electronilor difractați pe unitatea de unghi solid și în unitatea de timp și numărul electronilor din fasciculul incident care trece prin unitatea de suprafață în unitatea de timp, este egal cu produsul E^2G^2. Această cantitate are dimensiunile unei suprafețe și reprezintă *secțiunea de împrăștiere* a cristalului.

În încheiere să menționăm ecuația [1]) care dă raportul dintre intensitatea difractată i și intensitatea fasciculului incident i_0:

$$\frac{i}{i_0} = \frac{td}{2v^2} \lambda^2 E^2, \qquad \text{(III, 4—9)}$$

în care t este grosimea eșantionului cristalin utilizat, v volumul celulei unitare, iar d distanța Bragg. Celelalte mărimi au semnificările cunoscute.

Deoarece toate cantitățile din (III, 4—9) sînt cunoscute, ecuația ar putea servi pentru determinarea absolută a factorului E. În realitate se fac măsurători relative de intensitate, din care se deduc rapoartele factorilor de structură pentru diferiți indici Laue.

Prin tehnica difracției electronilor se pot determina principalii parametri cristalini: distanța d dintre planele cristalografice, celula unitară, mărimea cristalelor din eșantioane policristaline, textura acestora și altele.

5. REZULTATE

Difracția electronilor este una dintre cele mai eficiente metode de determinare a structurii moleculare în fază gazoasă, a geometriei moleculare prin care se subînțelege: lungimea legăturilor, unghiurile de valență și unghiurile diedre din moleculă. Cu puține excepții, distanțele internucleare și unghiurile determinate prin difracția electronilor sînt tot atît de precise ca și cele obținute prin metode spectroscopice (spectroscopie de microunde, de infraroșu, Raman). Obișnuit, datele de difracție electronică sînt combinate cu date spectrale pentru a deduce structuri mai sigure și mai exacte.

---

[1]) Pentru demonstrație: T. B. Rymer, op.cit., p. 57.

Din punctul de vedere al eficienței metodelor de difracție a electronilor și spectroscopice, moleculele pot fi grupate în 4 categorii [1]:

a) Molecule a căror geometrie moleculară în fază gazoasă poate fi precis determinată numai prin difracție electronică. Din această grupă fac parte molecule anorganice nepolare, cu momente de inerție relativ mari și cu simetrie ridicată (XY_3, cu excepția fluorurii de bor BF_3, XY_4, XY_5, XY_6, ...), precum și molecule organice de mărime mijlocie (neopentanul, ciclohexanul ...). Cum nu dau spectre de rotație în regiunea de microunde, iar spectrele de infraroșu, Raman și electronice nu prezintă o rezoluție suficientă pentru a le urmări structura fină de rotație, constantele de rotație ale acestor molecule nu pot fi determinate prin procedee spectrale.

b) În a doua grupă își găsesc locul moleculele a căror structură poate fi abordată cu eficacitate mai mare prin metode spectrale decît prin difracția electronilor. Din această grupă au fost studiate prin difracție electronică atît molecule biatomice (N_2, NO, O_2, Cl_2, I_2) cît și poliatomice (hidruri și deuteruri ca CH_4, CD_4, NH_3, ND_3, H_2O, D_2O, nehidrurile CO_2, CS_2, SO_2, BF_4).

c) Cu mult mai numeroase sînt moleculele a căror structură nu poate fi complet determinată prin metode spectrale, dar acestea furnizează unele constante rotaționale. Din această grupă fac parte molecule anorganice (H_2S_2, B_2H_6, B_2D_2, NOF_3, PF_3, PBr_3, POF_3, $POCl_3$, $PSCl_3$, PSF_3, AsF_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$, ClO_3F, $XeOF_4$) cît și molecule organice (acetaldehida, acetona, cianogenul, diacetilena, dimetilacetilena, clorura de acetil, bromura de acetil, ciclobutanul). Prin difracția electronică s-a determinat o structură unică în fiecare caz.

d) În ultima grupă se situează molecule ai căror parametri geometrici nu pot fi determinați complet nici prin difracția electronică nici prin metode spectroscopice ci prin combinarea acestor tehnici experimentale. Exemple tipice din această grupă sînt reprezentate prin moleculele de acroleină, butadienă, acetat de vinil, acrilonitril, izobutenă.

Primul rezultat al dezvoltării tehnicilor de difracție pentru determinarea structurii moleculare a constat în formularea unor regularități structurale. Astfel, datele disponibile după anul 1930 confirmă concepția intuitivă a chimiștilor după care distanța dintre doi atomi adiacenți dintr-o moleculă este o proprietate de legătură care, împreună cu unghiurile de valență, își păstrează valorile de la moleculă la moleculă, fără a fi sensibil afectate de natura substituenților. Ca urmare, a fost consolidată noțiunea de lungime a legăturii care reprezintă, în fond, distanța medie dintre nucleele vecine. Deși precizia măsurătorilor din acea vreme nu trecea de $\pm$ 0,03 — 0,05 Å, au fost observate abateri la unele structuri (la butadienă, benzen) pentru a căror explicare a trebuit să se facă apel la mecanica cuantică [2]. O colecție cuprinzătoare de dimensiuni moleculare obținute înainte de 1960 din difracții de raze X și de electroni precum și din măsu-

---

[1] „MIP International Review of Science. Physical Chemistry", Series 1. Vol. 2, G. Allen, „Molecular Structure and Properties", London, Baltimore, 1972, p. 203, capitolul redactat de K. Kuchitsu.

[2] Vol. I, 1, p. 453.

rători spectroscopice a fost întocmită de Bowen [1]) și colaboratori. Au urmat apoi alte colecții mai noi și mai specializate [2]).

După 1960, precizia măsurătorilor de difracție s-a ridicat la $\pm$ 0,005 — 0,001 Å, ceea ce a permis ca atenția cercetătorilor să se îndrepte spre efecte mai fine, cum sînt efectele izotopice și influența substituenților apropiați asupra lungimilor legăturilor.

Diferențe izotopice au fost puse în evidență între legăturile C—H și C—D ale CH_4 și CD_4, atît prin difracție electronică cît și prin metode spectroscopice. Astfel, lungimea legăturii C—H este de 1,106 Å, pe cînd a legăturii C—D este de numai 1,102 Å.

Diferențe izotopice similare au fost determinate prin difracția electronilor la NH_3, H_2O, NH_2CH_3, $CH_2 = CH_2$, $CH_3—CH_3$ și B_2H_6. Numai legăturile C—C din C_2H_6 și C_2D_6 nu au putut fi măsurate cu suficientă precizie pentru a oglindi o diferență certă.

Halogenurile elementelor din grupa V B au fost studiate atît prin difracția electronilor cît și prin metode spectroscopice. Următoarele regularități au fost degajate din datele experimentale obținute:

a) În combinațiile MeX_3, lungimea legăturii metal-halogen Me—X verifică relația empirică a lui Schomaker și Stevenson [3]):

$$r(\mathrm{Me} - \mathrm{X}) = r_{\mathrm{Me}} + r_{\mathrm{X}} - c\,|x_{\mathrm{Me}} - x_{\mathrm{X}}|, \qquad \text{(III, 5—1)}$$

în care r_{Me} și r_X sînt razele covalente iar x_{Me}, x_X electronegativitățile atomilor Me și X; c este un parametru empiric, egal cu 0,08Å pentru legăturile Me—F și cu 0,04 Å pentru restul legăturilor Me—X. Aceste valori diferă puțin de cele propuse inițial de Schomaker-Stevenson și de Pauling.

b) Unghiurile de valență X—Me—X din combinațiile MeX_3 cresc de la fluoruri la ioduri și descresc de la compușii azotului la ai stibiului. Astfel, unghiul X—Me—X are valoarea maximă în NCl_3 și minimă în SbF_3.

c) Formarea compușilor fosforului $O = PX_3$ și $S = PX_3$ este însoțită de scurtarea legăturii P—X și de creșterea unghiului X—P—X. Atomul de oxigen produce efecte mai mari decît atomul de sulf.

În tabloul III—1, aceste regularități sînt ilustrate prin cîteva exemple.

d) În sfîrșit legăturile P = O și P = S sînt mai scurte decît suma razelor covalente din dublele legături corespunzătoare, cu peste 0,07Å.

Un mare număr de noi date experimentale se referă la legăturile din compușii organici. A rezultat, mai întîi, că lungimea legăturilor C—C (simple, duble) depinde de structura substituenților vecini, exprimată prin numărul legăturilor lor adiacente la legătura C—C. Așa cum a arătat Stoicheff [4]) acest efect poate fi exprimat printr-o funcție liniară de numărul n al acestor din urmă legături:

pentru simpla legătură: $r(C - C) = 1{,}299 + 0{,}040\ n$Å, $n = 2 - 6$
„ dubla „ : $r(C = C) = 1{,}226 + 0{,}028\ n$Å, $n = 2 - 4$
„ tripla „ : $r(C \equiv C) = 1{,}207$ Å

---

[1]) Bowen și colab., Interatomic Distances. Special Public. No. 11, *Chem. Soc., London* 1958; Suppl. Special Publ. 8 *Chem.Soc., London*, 1965.
[2]) H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, op. cit., p. 786.
[3]) Vol. I, 1, p. 211.
[4]) B. P. Stoicheff, *Tetrahedron*, **17**, 135 (1962).

TABLOUL III — 1

			Me=N	P	As	Sb
a. Verificarea relației (III, 5—1)						
X=F	r(Me—X)Å	Experim.	1 ,365	1,570	1,706	1,879
		Calc. (III, 5—1)	1 ,30		1,69	
Cl		Experim.	1,759	2,040	2,165	2,333
		Calc. (III, 5—1)	1,73	2,05	2,16	2,36
Br		Experim.			2,22	2,487
		Calc. (III, 5—1)			2,21	2,51
I		Experim.			2,43	2,719
		Calc. (III, 5—1)			2,41	2,72
b. Unghiurile X—Me—X						
X=F			102°,37	97°,8	96°,2	95°,0
Cl			107°,1	100°,3	98°,6	97°,0
Br				101°,0	99°,7	98°,2
I				102°	100°,2	99°

	c.	r(P—X)Å în		Unghiul XPX în		
	PX_3	$S=PX_3$	$O=PX_3$	PX_3	$S=PX_3$	$O=PX_3$
X=F	1,570	1,536	1,524	97°,8	100°,3	101°,3
Cl	2,040	2,011	1,993	100°,3	101°,8	103°,3
Br	2,22	2,13	2,06	101°,0	106°	108°

Aceste regularități sînt reprezentate grafic în figura III—8. Pentru explicarea lor s-au propus mai multe cauze: hibridizarea orbitalelor, delocalizarea electronilor, efecte sterice și altele [1]).

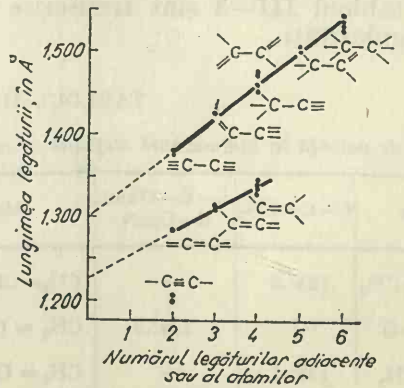


Fig. III — 8. — Dependența lungimii legăturilor C—C de numărul legăturilor adiacente.

[1]) „M. I. P. Internat. Review of Science", op.cit., 217.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Un efect care merită să fie menționat constă în alungirea legăturii simple C—C cînd o grupă adiacentă $=CH_2$ este înlocuită prin $=O$. Un efect similar dar mai redus se produce la înlocuirea grupei $HC\equiv$ prin $N\equiv$. Aceste efecte sînt ilustrate în tabloul III—2.

TABLOUL III — 2

Alungirea legăturilor prin substituiri de heteroatomi (Å)

Molecula	C—C	C = C	C ≡ C	C = O sau C ≡ N
CH_3-CH_3	1,533	—	—	
$CH_2=CH_2$	—	1,337	—	—
$CH_3-CH=CH_2$	1,504	1,341	—	—
$CH_3-CH=O$	1,513	—	—	1,208
$(CH_3)_2C=CH_2$	1,507	1,342	—	—
$(CH_3)_2C=O$	1,518	—	—	1,213
$CH_2=CH-CH=CH_2$	1,465	1,345	—	—
$CH_2=CH-CH=O$	1,484	1,345	—	1,217
$O=CH-CH=O$	1,526	—	—	1,212
$HC\equiv CH$	—	—	1,212	
$CH_2=CH-C\equiv CH$	1,434	1,344	1,215	—
$CH_2=CH-CO\equiv N$	1,438	1,343	—	1,167
$HC\equiv C-C\equiv CH$	1,384	—	1,218	—
$N\equiv C-C\equiv N$	1,391	—	—	1,162

Din tablou rezultă de asemenea că legătura simplă C—C se scurtează la trecerea sa dintr-o hidrocarbură saturată (etanul) într-un sistem cu duble legături conjugate (butadiena).

Dintre regularitățile privitoare la variația unghiurilor de valență sînt de menționat următoarele:
a) unghirile $C-C=CH_2$ și $C-C=O$ sînt aproximativ egale între ele;
b) unghiurile $C(1)-C(2)=CH_2$ sau $C(1)-C(2)=O$ dintr-un sistem conjugat descresc cu circa 2° cînd grupele CH_2 sau CH legate de C(1) sînt înlocuite cu oxigen sau azot.

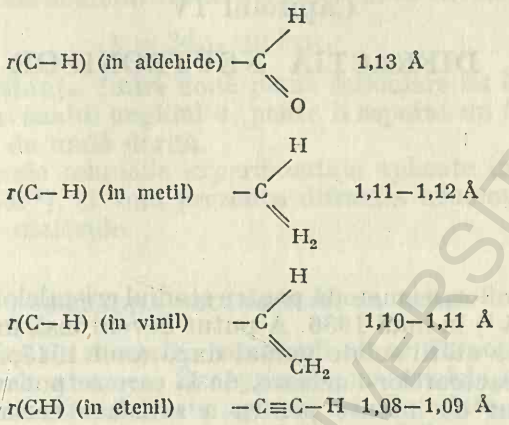
În tabloul III—3 sînt transcrise cîteva rezultate care ilustrează aceste regularități.

TABLOUL III—3

Unghiuri de valență în hidrocarburi olefinice și acetilenice și cu heteroatomi de substituție

Molecula	$C-C=CH_2$	$C-C=O$ sau $C-C\equiv N$	Molecula	$C-C=CH_2$	$C-C=O$ sau $C-C\equiv N$
$CH_3-CH=CH_2$	124°,8	—	$CH_2=CH-CH=CH_2$	123°,3	—
$CH_3-CH=O$	—	124°,3	$CH_2=CH-CH=O$	120°,3	123°,3
$(CH_3)_2C=CH_2$	122°,1	—	$CH_2=CH-C\equiv CH$	123°,1	—
$(CH_3)_2C=O$	—	122°,0	$CH_2=CH-C\equiv N$	121°,7	124°,2

Deoarece atomul de hidrogen este cel mai slab obstacol pentru difracția electronilor, legătura C—H este în general greu de determinat. Cu toate acestea, combinînd date obținute prin difracția electronilor și prin metode spectroscopice au putut fi aproximate următoarele lungimi ale legăturii C—H :



Să mai menționăm, în încheiere, că tri-*t*-butilmetanul prezintă cea mai lungă legătură simplă C—C : 1,611 Å. Este mai lungă decît în neopentan (1,54 Å) sau în hexametiletan (1,548). În cicloalcani, lungimea legăturii variază de la 1,512 pentru C_3H_6 la 1,557 pentru C_4H_8 ; la ceilalți doi omologi C_6H_{10} și C_6H_{12}, lungimea legăturilor are valori intermediare : 1,546 și 1,540 Å. Cea mai scurtă legătură în C_3H_6 și cea mai lungă în C_4H_8 provin din tensiunea și încovoierea legăturilor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul IV

DIFRACȚIA NEUTRONILOR

Difracția neutronilor, ca metodă pentru studiul cristalelor, a fost sugerată [1]) și experimentată [2]) în anul 1936. A putut deveni însă metodă importantă pentru cercetarea stării solide numai după anul 1945, odată cu apariția și dezvoltarea reactoarelor nucleare, de la care se pot obține fascicule de neutroni suficient de intense pentru a satisface cerințele unor tehnici experimentale adecvate.

Metoda difracției neutronilor se bazează pe principii asemănătoare, în multe privințe, cu cele ce stau la baza metodei difracției razelor X. Există însă, între cele două metode, diferențe importante, care vor fi prezentate mai jos.

Pentru ca neutronii să poată fi utilizați la determinarea atomilor din solide trebuie ca vitezei lor să-i corespundă o lungime de undă de ordinul de mărime al distanței interatomice: 1—2 Å. Lungimea de undă λ este dată de ecuația lui de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

în care m, v reprezintă masa și viteza neutronilor. Aceasta din urmă este legată de temperatura absolută T cu care neutronii ies din reactor prin relația [3]):

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} kT,$$

unde k este constanta lui Boltzmann, egală cu $1{,}38 \cdot 10^{-16}$ erg. grad^{-1}. Eliminînd viteza v între aceste ecuații, rezultă:

$$\lambda = \frac{h}{(3m\,kT)^{1/2}}.$$

Pentru temperaturile de 0 și 100°C, la care lucrează reactoarele nucleare, se obțin astfel lungimi de undă egale cu 1,55 și 1,33 Å. Sînt lungimi de

---

[1]) W. M. Elsasser, *C.r.Acad.Sci. Paris*, **202**, 1029 (1936).
[2]) H. Halban, P. Preiswerk, *C.r.Acad.Sci. Paris*, **203**, 73 (1936).
[3]) Vol. II, 1, în curs de apariție.

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

undă comparabile cu lungimile de undă ale razelor X, frecvent utilizate la studiul cristalelor.

Neutronii produși de reactoare au un spectru de viteze larg. Pentru a obține fascicule cu lungimi de undă determinate, neutronii sînt monocromatizați. În acest scop, sînt reflectați pe un monocristal, cînd lungimea de undă a fasciculului difractat este dată derelația:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \vartheta_{hkl},$$

în care d_{hkl} este distanța dintre două plane reticulare iar ϑ_{hkl} este unghiul Bragg. Alegînd convenabil unghiul ϑ, poate fi separat un fascicul de neutroni cu lungimea de undă dorită.

Nu vom descrie tehnicile experimentale aplicate în studiile de difracție a neutronilor[1]), ci vom prezenta difracția neutronilor la atomi și apoi la cristale și molecule.

1. DIFRACȚIA NEUTRONILOR LA ATOMI

Spre deosebire de razele X, neutronii nu se difractă de electroni[2]) ci numai de nucleele atomice. Excepție fac materialele magnetice, unde difracția datorată electronilor este apreciabilă. Totodată, factorul atomic de împrăștiere pentru neutroni nu variază sensibil cu numărul atomic, toți atomii împrăștiind la fel de bine neutronii, în limita unui multiplu de 2 sau 3. Astfel amplitudinea de difracție pentru neutroni a atomului de plumb este abia cu 50% mai mare decît a atomului de carbon, pe cînd la difracția razelor X raportul celor două amplitudini este egal cu 20 : 1.

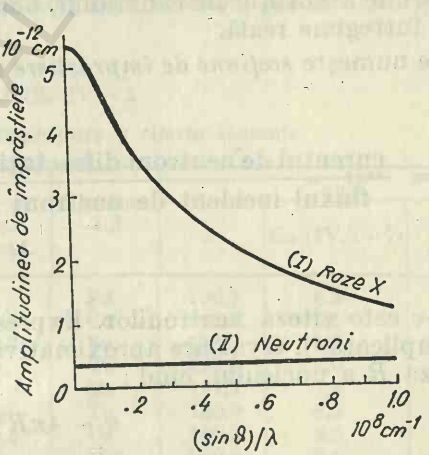


Fig. IV—1. — Amplitudinile de împrăștiere ale razelor X și neutronilor pentru atomul de potasiu.

Dar amplitudinea de difracție a neutronilor nu depinde nici de unghiul ϑ al lui Bragg. De aceea, în figura IV—1, factorul de împrăștiere pentru neutroni este o dreaptă paralelă cu axa absciselor.

[1]) Pentru partea experimentală: G. E. Bacon, ..Neutron Diffraction, Oxford, 1963, p. 5 și 85.

[2]) Pentru micile interacții neutroni-electroni: G. E. Bacon, op.cit., p. 20, unde este indicată și bibliografia.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece factorii de împrăștiere pentru neutroni sînt practic invariabili, nu există restricție privind natura compușilor accesibili studiului prin difracție de neutroni. Este mult mai ușor de găsit un atom de hidrogen într-un compus care conține uraniu prin difracția neutronilor, decît într-un compus al carbonului prin difracția razelor X. De aceea, în determinarea structurii moleculare, difracția neutronilor se utilizează cu succes la localizarea atomilor de hidrogen.

Să examinăm acum difracția neutronilor la un singur nucleu. Să presupunem, în acest scop, că o undă plană de neutroni cade pe un nucleu. Funcția de undă corespunzătoare ψ_i este dată de ecuația:

$$\psi_i = e^{2\pi i \frac{z}{\lambda}}. \qquad \text{(IV, 1 — 1)}$$

Unda difractată, avînd simetrie sferică, este de forma:

$$\psi_s = -\frac{b}{r} e^{2\pi i \frac{r}{\lambda}}, \qquad \text{(IV, 1—2)}$$

unde r este distanța de la nucleu a punctului de observație, iar b reprezintă o cantitate complexă:

$$b = \alpha + i\beta,$$

de dimensiunea unei lungimi, numită *lungimea de împrăștiere*. Componenta imaginară are valori neglijabile, cu excepția nucleelor cu coeficienți mari de absorbție ale cadmiului, borului ... Vom considera lungimea b ca în întregime reală.

Se numește *secțiune de împrăștiere* mărimea σ definită prin relația:

$$\sigma = \frac{\text{curentul de neutroni difractați}}{\text{fluxul incident de neutroni}} = 4\pi r^2 v \frac{\left| \frac{b}{r} e^{2\pi i \frac{r}{\lambda}} \right|^2}{v \left| e^{2\pi i \frac{z}{\lambda}} \right|^2} = 4\pi b^2$$

(IV, 1—3)

în care v este viteza neutronilor. Expresia teoretică exactă a secțiunii σ este complicată [1]). O valoare aproximativă se obține identificînd lungimea b cu raza R a nucleului, cînd:

$$\sigma \sim 4\pi R^2. \qquad \text{(IV, 1—4)}$$

Raza nucleului este dată, la rîndul său, de relația aproximativă:

$$R \sim 1{,}5 \cdot 10^{-13} A^{1/3}, \qquad \text{(IV, 1 — 5)}$$

unde A reprezintă numărul de masă al atomului (pondere atomică).

---

[1]) Pentru expresia exactă: G. E. Bacon, op. cit., p. 22.

În considerațiile precedente, nucleul a fost presupus imobil. Această condiție este îndeplinită în starea solidă în care neutronii sînt difractați fără a transmite energie nucleelor. În stare gazoasă însă, în care nucleele se mișcă liber, ele încearcă o mișcare de recul, în urma ciocnirii elastice cu neutroni. Se poate arăta că între secțiunea elastică de împrăștiere σ_{lib}, în stare liberă a nucleului (ca în gaze) și aceeași secțiune σ_{lix}. în starea legată a acestuia (ca în solide) este valabilă relația:

$$\sigma_{\text{lib}} = \left(\frac{A}{A+1}\right)^2 \sigma_{\text{lix}}. \qquad \text{(IV, 1—6)}$$

Pentru hidrogen ($A \sim 1{,}0$), $\sigma_{\text{lib}} = \frac{1}{4}\sigma_{\text{lix}}$, dar această diferență dintre cele două secțiuni de împrăștiere scade repede cu greutatea nucleelor și devine neglijabilă pentru atomii grei.

Ultimele trei relații conduc la următoarea expresie a secțiunii elastice de împrăștiere σ_{lib}:

$$\sigma_{\text{lib.}} = 2{,}826 \cdot 10^{-25} \frac{A^{8/3}}{(A+1)^2}. \qquad \text{(IV, 1—7)}$$

În tabloul IV—1 sînt date, în coloana a treia, valorile secțiunilor elastice de împrăștiere pentru cîteva elemente, evaluate cu ajutorul ecuației aproximative (IV, 1 — 7). În ultima coloană sînt trecute, pentru comparație, valorile deduse din ecuația exactă.

TABLOUL IV — 1

Secțiunea elastică de împrăștiere a cîtorva elemente

Elementul	$\sigma_{\text{lib}} 10^{24}$			Elementul	$\sigma_{\text{lib}} 10^{24}$		
	A	Ec. (IV, 1—7)	Ec. exactă.		A	Ec. (IV, 1—7)	Ec. exactă
Ti	47,9	3,6	6	Pd	106,7	6,3	4,8
Cr	52,0	3,8	3,8	Cd	112,4	6,5	5,3
Fe	55,8	4,0	11,7	Sn	118,7	6,7	5
Co	58,9	4,1	5	Te	127,6	7,0	5
Ni	58,7	4,1	17	Ba	137,4	7,4	8
Cu	63,6	4,4	8	Ta	180,9	8,9	7,2
Ge	72,6	4,8	8,5	Os	190,2	9,3	14,9
Se	78,9	5,1	10	Hg	200,6	9,6	26,5
Sr	87,6	5,5	10	Pb	207,2	9,8	11,6
Mo	95,9	6,0	7,4	Bi	209,2	9,9	10,0

Diferențele dintre cele două serii de valori sînt mari dar ordinul lor de mărime se păstrează.

În considerațiile de mai înainte nu s-a ținut seama de existența spinului nuclear. Rezultatele obținute sînt deci valabile numai pentru nuclee cu spin nul. Dacă însă nucleul are un spin I, acesta se compune cu spinul

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

neutronului, 1/2 rezultînd astfel două valori: $I + \frac{1}{2}$ și $I - \frac{1}{2}$. Lungimile de împrăștiere b_+ și b_- asociate cu acestea conduc la două componente $\bar{S}$ și $\bar{s}$ ale secțiunii de împrăștiere a nucleului:

$$\sigma = \bar{S} + \bar{s}. \qquad \text{(IV, 1 — 8)}$$

$\bar{S}$ este secțiunea pentru împrăștierea *coerentă* iar $\bar{s}$, pentru împrăștierea *incoerentă*. Numai prima parte produce interferență cu partea coerentă de la alte nuclee. Barele au fost introduse pentru a evita confuzia cu numărul cuantic rezultant de spin și cu spinul electronic. Mărimile $\bar{S}$ și $\bar{s}$ pot fi exprimate cu ajutorul lungimilor b_+, b_- și a ponderilor w_+, w_- ale celor două stări ale nucleului, definite prin relațiile:

$$w_+ = \frac{I+1}{2I+1}, \quad w_- = \frac{I}{2I+1}; \quad w_+ + w_- = 1 \qquad \text{(IV, 1 — 9)}$$

Rezultă:

$$\bar{S} = 4\pi(w_+ b_+ + w_- b_-)^2, \qquad \text{(IV, 1—10)}$$

$$\bar{s} = 4\pi w_+ w_- (b_+ - b_-)^2 = 4\pi[(w_+ b_+^2 + w_- b_-^2) - (w_+ b_+ + w_- b_-)^2], \qquad \text{(IV, 1—11)}$$

$$\sigma = 4\pi(w_+ b_+^2 + w_- b_-^2). \qquad \text{(IV, 1—12)}$$

Pentru două nuclee identice apropiate, secțiunea combinată ia valoarea:

$$(\sqrt{\bar{S}} + \sqrt{\bar{s}})^2 + (\bar{s} + \bar{s}) = 4\bar{S} + 2\bar{s},$$

ceea ce dovedește că numai împrăștierea reprezentată prin $\bar{S}$ poate produce efecte de interferență, așa cum s-a specificat mai sus.

Lungimile b_+, b_- pot avea semn opus, ceea ce reduce mult secțiunea de împrăștiere coerentă. Cînd $w_+ b_+$ și $w_- b_-$ sînt egale și opuse, nu poate avea loc împrăștierea coerentă și întreaga împrăștiere este incoerentă.

Ecuațiile (IV, 1 — 10) — (IV, 1 — 12) înlocuiesc expresia $\sigma = 4\pi b^2$ care își păstrează valabilitatea numai pentru nuclee cu spin nul.

Cele mai multe elemente constau dintr-un număr de izotopi, în proporții determinate fiecare. Izotopii se deosebesc prin lungimile de împrăștiere b sau b_+, b_- la izotopii care posedă spin nuclear, prin valorile $\bar{S}$, $\bar{s}$ și σ definite prin ecuațiile (IV, 1 — 10) — (IV, 1 — 12).

Mărimile b, $\bar{S}$, σ au fost determinate experimental prin mai multe metode, pentru elementele naturale și uneori pentru izotopii lor [1]). Valorile acestor mărimi sînt transcrise în tabloul din Apendice IV. În ultimele

[1]) Descrierea metodelor experimentale: G. E. Bacon, op.cit., p. 116.

două coloane din tablou sînt date, pentru comparație, valorile factorului atomic f_x de împrăștiere a razelor X pentru $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ egal cu 0 și cu 0,5 Å^{-1}.

Din examinarea tabloului din anexă se desprinde, mai întîi, o ușoară creștere a amplitudinii de împrăștiere b odată cu creșterea greutății atomice A peste care însă se suprapun neregularități considerabile. Fenomenul

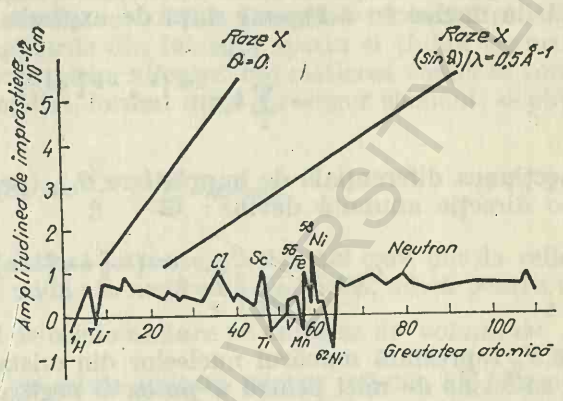


Fig. IV—2. — Variația amplitudinii de împrăștiere a razelor X și a neutronilor cu greutatea atomică.

iese pregnant în evidență în figura IV — 2 în care b este reprezentat în funcție de ponderea atomică A. Creșterea liniară a amplitudinii de difracție a razelor X contrastează izbitor cu acest fenomen.

La marea majoritate a elementelor, b are valori pozitive, cu excepția cîtorva, printre care H, Ti, Mn, care au valori negative. Aceste valori negative sînt asociate cu existența unui nivel ridicat al energiei de rezonanță din nucleu.

2. ANSAMBLE DE NUCLEE ÎN SOLIDE

Dacă nucleele dintr-un cristal nu sînt infinit de grele, ele pot transfera vibrațiilor din cristal o parte din energia primită de la neutronii incidenți sau efectuează operația inversă, mărind astfel viteza neutronilor. La nucleele de masă finită, procesul de împrăștiere poate fi deci inelastic. Pentru a evita complicațiile care decurg dintr-un asemenea proces vom considera sisteme cu nuclee de masă infinită. În felul acesta rămîn să fie considerate numai fenomenele de interferență datorate ansamblului tridimensional de nuclee.

Ca și mai înainte, unda incidentă plană este dată de ecuația :

$$\psi_i = e^{2\pi i \frac{z}{\lambda}}.$$

Diferența de fază fiind dată de (II,5 — 2), unda împrăștiată este de forma :

$$\psi_s = -\sum_\rho \frac{b_\rho}{r} e^{2\pi \left(h\frac{a}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c}\right)},$$

ρ fiind vectorul de la origine la nucleu. Funcția de undă ψ rezultată în urma împrăștierii va fi:

$$\psi = e^{2\pi i \frac{z}{\lambda}} - \sum_{\rho} \frac{b_\rho}{r} e^{2\pi i \left(h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c}\right)} \qquad \text{(IV, 2—1)}$$

Amplitudinea fasciculului difractat de neutroni, la unitatea de distanță de nuclee ($r = 1$), este dată de expresia:

$$- \sum_{\rho} b_\rho e^{2\pi i \left(h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c}\right)}, \qquad \text{(IV, 2—2)}$$

iar secțiunea diferențială de împrăștiere G_{hkl} (pe unitatea de unghi solid) într-o direcție anumită devine:

$$G_{hkl} = \frac{1}{N_0} \left| \sum_{\rho} e^{2\pi i \left(h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c}\right)} \right|^2, \qquad \text{(IV, 2—3)}$$

unde N_0 reprezintă numărul nucleelor din cristalitele considerate, presupuse suficient de mici pentru a putea fi neglijate extincția și absorbția.

Dacă elementele din cristalite sînt constituite din izotopi, b_ρ corespunde la un nucleu anumit, propriu izotopului din punctul considerat în cristal iar secțiunea diferențială de împrăștiere va fi valoarea medie $\bar{G}_{hkl}$ pentru toate distribuțiile posibile ale izotopilor între pozițiile atomilor din cristal. Se demonstrează că valoarea medie $\bar{G}_{hkl}$ este de forma:

$$\bar{G}_{hkl} = \sum_r w_r b_r^2 - (\sum_r w_r b_r)^2 + \frac{1}{N_0} (\sum_r w_r b_r)^2 \left| \sum_{\rho} e^{2\pi i \left(h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c}\right)} \right|^2 =$$

$$= [\bar{b}_r^2 - (\bar{b}_r)^2] + \frac{1}{N_0} (\bar{b}_r)^2 \left| \sum_{\rho} e^{2\pi i \left(h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c}\right)} \right|^2, \qquad \text{(IV, 2—4)}$$

în care w_r, b_r reprezintă abundența și lungimea de împrăștiere a izotopului r din element. Cînd izotopii posedă spin, vor exista doi termeni w_r pentru fiecare izotop, egali cu produsul dintre abundență și ponderile $\frac{I+1}{2I+1}$ respectiv $\frac{I}{2I+1}$, care vor fi apoi asociați cu lungimile b_+, b_-.

Primul termen din (IV, 2 — 4) formează secțiunea diferențială de *împrăștiere dezordonată* iar mărimea $E(\bar{s})$ definită prin relația:

$$E(\bar{s}) = 4\pi[\bar{b}_r^2 - (b_r)^2] \qquad \text{(IV, 2 — 5)}$$

este denumită „secțiune de împrăștiere dezordonată" a elementului. Termenul al doilea din ecuație este amplitudinea de împrăștiere coerentă a elementului, egală cu $(\bar{b}_r)$. Este valoarea medie a lungimii b a elementului,

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mediată pentru izotopii săi posibili și — eventual — pentru combinațiile lor pozitive și negative de spin. Acest termen condiționează intensitățile reflexiilor Bragg, pentru neutroni, de pe cristale. Mărimea $(\bar{b}_r)$ este echivalentul factorului atomic pentru razele X.

Expresia $\bar{S} = 4\pi(\bar{b}_r)^2$ definește secțiunea de împrăștiere coerentă a elementului, suma $\bar{S} + \bar{s} = 4\pi\bar{b}_r^2$, secțiunea sa de împrăștiere totală. Mărimea $E(\bar{S})$ care reprezintă împrăștierea *coerentă totală* este egală cu numărul neutronilor împrăștiați coerent în toate direcțiile de un eșantion policristalin al unui element. Ea se obține integrînd termenul al doilea din (IV, 2 — 4) pentru unghiurile din întregul spațiu și ținînd seama de orientarea haotică a microcristalelor. Pentru împrăștierea coerentă totală, pe celula unitară dintr-un cristal, format dintr-un singur element, se obține expresia :

$$E(\bar{S}) = \frac{N_c}{2}\lambda^2 \sum_{hkl} F_{hkl}^2 d_{hkl}, \qquad \text{(IV, 2—6)}$$

în care însumarea trebuie extinsă la toate planele *hkl* care pot da reflexie Bragg pentru lungimile de undă ale neutronilor aplicați, adică pentru care $d \geqslant \frac{\lambda}{2}$; N_c este numărul de celule unitare pe unitatea de volum, iar F_{hkl} este factorul de structură pe celula unitară pentru reflexie *hkl*. Expresia sa este analoagă cu (II, 5 — 3) :

$$F_{hkl} = \sum b e^{2\pi i\left(h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c}\right)},$$

cînd pătratul său ia forma :

$$F_{hkl}^2 = \left|\sum b e^{2\pi i\left(h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c}\right)}\right|^2. \qquad \text{(IV, 2—7)}$$

Împrăștierea totală a unui element dintr-un policristalit se află însumînd expresiile $E(\bar{S})$ și $E(\bar{s})$. Rezultă suma :

$$\frac{N_c}{2}\lambda^2 \sum_{\substack{hkl \\ d \geqslant \frac{1}{2}}} F_{hkl}^2 d_{hkl} + E(\bar{s}). \qquad \text{(IV, 2—8)}$$

Să mai menționăm că pentru a ține seamă de influența temperaturii, amplitudinea împrăștierii coerente trebuie redusă cu factorul Debye e^{-W} în care :

$$W = \frac{6h^2}{m_A k \theta_D}\frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2}\left[\frac{\varphi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right]; \quad \varphi(x) = \frac{1}{x}\int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1}, \qquad \text{(IV, 2—9)}$$

unde h = constanta lui Planck, k = constanta lui Boltzmann, θ_D = temperatura Debye, m_A = masa nucleului. În urma efectuării calculelor rezultă un factor de reducere egal cu cel dedus pentru difracția razelor X (§ II, 5, ecuația (II, 5 — 13)).

Intensitatea unui fascicul de neutroni, difractat de un eșantion policristalin depinde de forma cristalitelor. Dacă acestea formează plăci

cu fețe paralele, numărul P de neutroni difractați pe minut spre contorul detector este dat de relația :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\lambda^3 l_s}{4\pi r} \frac{t\rho'}{\rho} \frac{e^{-\mu t \sec\vartheta}}{\sin^2 2\vartheta} j N_c^2 F^2 e^{-2W}, \qquad (IV,2-10)$$

în care P_0 este numărul de neutroni transportați pe minut de fasciculul monocromatic incident, l_s înălțimea fantei contorului, r distanța de la eșantion la contor, t grosimea probei luată în studiu, ρ' densitatea acesteia, măsurată, ρ densitatea sa teoretică, j numărul planelor care participă la reflexia măsurată, iar μ coeficientul liniar de absorbție al eșantionului. Celelalte mărimi au semnificările cunoscute. De menționat că μt poate fi determinat prin măsurători directe, comparînd intensitățile fasciculelor normale ($\vartheta = 0$), obținute după și înainte de introducerea probei : raportul lor este egal cu $e^{-\mu t}$.

Cînd proba de studiat este formată din cristalite cilindrice, expresia numărului de neutroni difractați spre contor, pe minut, ia forma :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\lambda^3 l_s}{8\pi r} \frac{V\rho'}{\rho} \frac{jN_c^2F^2}{\sin\vartheta \sin 2\vartheta} A_{hkl} e^{-2W}. \qquad (IV,2-11)$$

P_0 este acum dat de numărul neutronilor transportați de fasciculul incident în secțiunea unitate, pe unitatea de timp ; V este volumul probei, iar A_{hkl} factorul de absorbție. Celelalte mărimi au semnificările de mai sus.

Factorul A_{hkl} este o funcție complicată de unghiul Bragg și de produsul μR_s, în care R_s este raza componentelor cilindrice din probă. În tabloul IV—2 sînt redați factorii A_{hkl} pentru cîteva valori ale produsului μR_s și ale unghiului lui Bragg. Dacă măsurătorile sînt efectuate în aceleași condiții experimentale, mărimile P_0, λ, l_s, r, V păstrează valori constante și ecuația precedentă poate fi scrisă sub forma :

$$P = \text{constantă} \times \frac{\rho'}{\rho} \frac{jN_c^2F^2}{\sin\vartheta \sin 2\vartheta} A_{hkl} e^{-2W}. \qquad (IV,2-12)$$

În mod asemănător poate fi simplificată ecuația (IV, 2 — 10) :

$$P = \text{constantă} \times \frac{\rho'}{\rho} \frac{e^{-\mu t \sec\vartheta}}{\sin^2 2\vartheta} j N_c^2 F^2 e^{-2W}.$$

TABLOUL IV—2

Valorile factorului de absorbție A_{hkl}

μR_s	0	22°,5	45°	67°5	90°
0,1	0,845	0,845	0,847	0,853	0,857
0,2	0,718	0,718	0,719	0,724	0,729
0,3	0,610	0,611	0,612	0,621	0,628
0,4	0,518	0,519	0,528	0,545	0,554
0,5	0,440	0,442	0,458	0,478	0,491
0,6	0,374	0,377	0,397	0,420	0,437
0,7	0,318	0,323	0,345	0,372	0,390
0,8	0,272	0,278	0,304	0,332	0,352

BCU IAȘI / CENTRU VECHI / LIBRARY

În figura IV — 3 este reprezentată variația intensității cu unghiul Bragg, obținută cu probe de cristalite cilindrice, pentru diamant. Fluxul de neutroni era luat de la reactoarele din Harwell[1]). Curba a doua este obți-

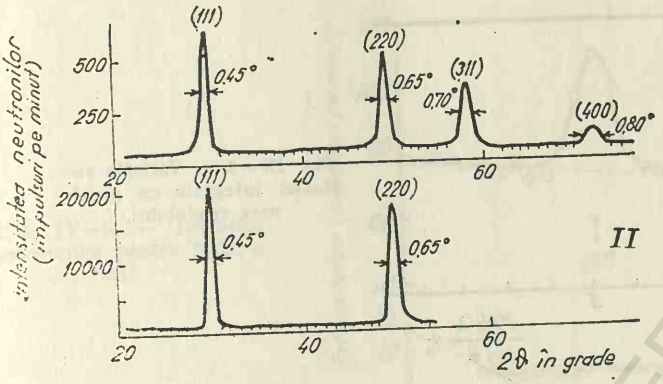


Fig. IV—3. — Variația intensității neutronilor cu unghiul Bragg, pentru pulberea de diamant.

nută cu un flux de 20 de ori mai mare decît prima. Intensitățile obținute au crescut corespunzător.

3. DIFRACȚIA PRIN CRISTALE

Din cauza imperfecțiunii cristalelor, metoda cristalului rotitor aplicată de Bragg la difracția razelor X (§ II, 5) poate fi utilizată și la difracția neutronilor prin cristale. În acest scop se introduce, ca și la difracția razelor X, așa-numita „reflexie integrală" Q definită prin relația :

$$Q = \frac{N_c^2 \lambda^3}{\sin 2\vartheta} F^2 \delta V, \qquad (IV, 3—1)$$

în care δV este volumul cristalitelor. Celelalte mărimi au semnificările cunoscute.

În tabloul IV—3 sînt date, pentru comparație, valorile reflexiei Q care revin unor cristale, atît pentru neutroni cît și pentru raze X.

TABLOUL IV — 3

Reflexia integrală Q pentru neutroni ($\lambda = 1{,}08$ Å) *și raze X* ($\lambda = 1{,}54$ Å)

Cristalul	Diamant		NaCl		Cupru		CaF_2	
Planul	111	220	111	200	111	200	111	200
Q neutroni $cm^{-1} \cdot 10^{-2}$	1,64	2,14	0,08	0,3	1,06	0,98	0,05	0,07
Q raze X ($cm^{-1} \cdot 10^2$)	4,5	3,3	0,5	10,4	105	85	8,5	0,1

[1]) G. E. Bacon, op. cit., p. 100.

În general valorile reflexiei Q depind de lungimea de undă. Proporționalitatea dintre Q și δV este valabilă pentru un domeniu limitat al grosimii cristalului. Peste o anumită grosime, fasciculul incident este slăbit

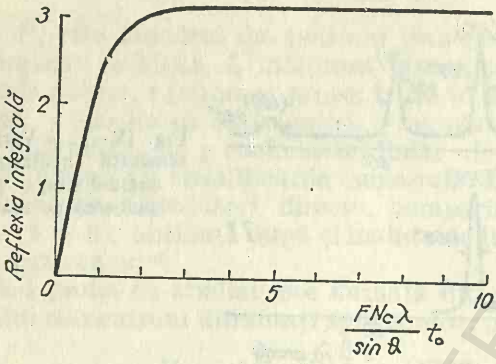


Fig. IV—4. — Variația reflexiei integrale cu grosimea cristalului.

în urma reflexiilor pe plane succesive și reflexia Q încetează de a mai crește. În figura IV—4 este reprezentată variația reflexiei integrale în funcție de grosimea t a cristalului.

TABLOUL IV — 4

Q, pentru cîteva substanțe

Substanța	Planul	Reflexia $Q\ 10^{-2} \cdot cm^{-1}$
Diamant	111	1,64
	220	2,14
NaCl	111	0,08
	200	0,30
Cupru	111	1,06
	200	0,98
CaF_2	111	0,05
	200	0,07

Reflexia integrală Q variază mult cu natura diferitelor substanțe, ceea ce reiese imediat din datele consemnate în tabloul IV—4.

Studiile de difracție a neutronilor s-au efectuat atît pe cristale cît și pe pulberi cristaline, ca și studiile de difracție a razelor X. Imaginile care rezultă utilizînd cristale, prezintă însă reale avantaje față de cele obținute pe pulberi. Curbele care reprezintă intensitățile în funcție de unghiul ϑ sînt cu mult mai caracteristice, mai clare, cu maxime mai pronunțate și perfect rezolvate. De aceea, ori de cîte ori este posibil, cristalele sînt preferate pulberilor cristaline în cercetările de difracție a neutronilor.

4. DETERMINĂRI DE STRUCTURĂ MOLECULARĂ. REZULTATE

Amplitudinea de împrăștiere a razelor X la un element fiind proporțională cu numărul atomic al acestuia, limitează aplicarea lor la determinarea poziției elementelor grele din cristale sau molecule. Difracția neutronilor nu este supusă unei asemenea restricții căci amplitudinea de împrăștiere a neutronilor, așa cum rezultă din Apendice IV, nu prezintă diferențe importante între elementele grele și elementele ușoare cum sînt hidrogenul, litiul, .. oxigenul. De aceea metodele de difracție a neutronilor se aplică

mai ales la determinarea poziției elementelor ușoare. Chimia organică prezintă cel mai larg cîmp de aplicare a acestor metode, la localizarea atomilor de hidrogen din compușii carbonului. Dar, cu același succes,

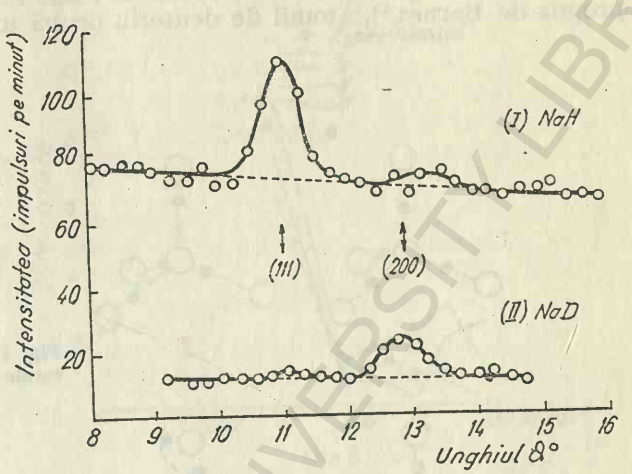


Fig. IV—5. — Difracția neutronilor pentru NaH și NaD.

difracția neutronilor își găsește utilizarea și în cristalochimia combinațiilor elementelor grele.

Pozițiile elementelor în celulele unitare, în afară de hidrogen și de elementele ușoare, sînt în general cunoscute din studii de difracție a razelor X. Dacă rezultatele obținute prin difracția neutronilor concordă cu cele obținute din difracția razelor X, celula unitară, determinată prin difracția acestora din urmă, rămîne valabilă și în prezența atomilor de hidrogen sau a altor elemente ușoare. Metoda încercărilor succesive, spre exemplu, poate fi atunci aplicată pentru a determina pozițiile atomilor ușori în grupul de simetrie considerat. Metodele de difracție a neutronilor nu sînt deci chemate să înlocuiască metodele de difracție a razelor X ci să completeze rezultatele pe care acestea le furnizează.

Printre cei mai simpli compuși la care difracția neutronior se aplică cu deplin succes sînt de menționat hidrurile și deuterurile metalelor alcaline. Difracția razelor X a arătat că în hidrurile LiH, NaH, KH, metalul este așezat într-o structură cu fețe centrate. Admițînd pentru aceste hidruri structura clorurii de sodiu, se găsește o bună concordanță între intensitățile calculate și cele deterimnate experimental. În figura IV—5 sînt redate curbele obținute pentru NaH și NaD. Din valorile maximelor și din așezarea lor s-a conchis că sodiul și hidrogenul au amplitudini de împrăștiere de semn opus, pe cînd ale sodiului și deuteriului au același semn.

Să se observe diferența dintre „împrăștierea de fond" a hidrogenului (circa 80) și a deuteriului (circa 10): prima are o valoare considerabilă.

Un alt exemplu instructiv îl constituie structura apei din gheață. Pozițiile atomilor de oxigen erau cunoscute din difracția razelor X. Rezulta astfel că atomii de oxigen ocupau centrele și colțurile unui tetraedru, cu distanța O—O egală cu 2,76 Å. Rămîneau de determinat pozițiile atomilor de hidrogen, inaccesibile metodelor de difracție a razelor X.

Pentru măsurătorile de difracție a neutronilor a fost utilizată pulbere de gheață din apă grea, pentru a evita puternica împrăștiere incoerentă a hidrogenului. Au fost considerate 4 modele moleculare sugerate de rezultatele obținute prin difracția razelor X : fig. IV—6. În primul model I, propus de Barnes [1]), atomii de deuteriu ocupă mijlocul distanțelor dintre

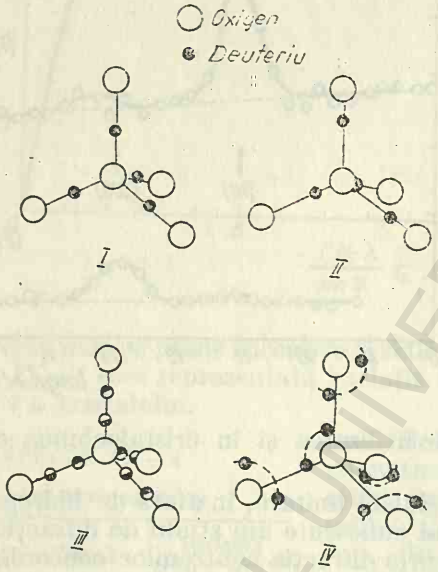


Fig. IV—6. — Modele structurale pentru D_2O în gheață.

perechile de atomi de oxigen. În modelul II, Bernal și Fowler [2]) presupun că moleculele D_2O își păstrează structura din starea de vapori în care distanța O—D este egală cu 0,96 Å. Modelul al treilea, imaginat de Pauling [3]), reprezintă o variantă dinamică a celor de mai înainte, în care atomul de deuteriu se distribuie pe două poziții de-a lungul legăturii O—O, la distanța de 0,96 Å de la un atom de oxigen. În modelul IV, moleculele de D_2O rotesc în jurul pozițiilor atomilor de oxigen iar atomii de D nu sînt limitați la legăturile O—O ca în modelele precedente.

Intensitățile fasciculelor difractate de neutroni, măsurate experimental împreună cu curbele intensităților calculate pentru modelele menționate sînt redate în figura IV — 7. Cea mai bună concordanță cu datele experimentale revine modelului propus de Pauling.

Această concluzie a fost confirmată prin metoda de analiză Fourier efectuată de Peterson și Levy [4]) asupra datelor obținute pe un monocristal de apă grea, la —50°C. În figura IV—8 este reprezentată o proiecție Fourier a distribuției densității neutronilor difractați, pe un plan perpendicular pe axa *y* a structurii hexagonale. Figura, care redă concluziile măsurători-

---

[1]) W. H. Barnes, *Proc. Roy.Soc. A*, **125**, 670 (1929).
[2]) J. D. Bernal, R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1934).
[3]) L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2680 (1935).
[4]) S. W. Peterson, H. A. Levy, *Phys. Rev.*, **92**, 1082 (1953).

lor, arată cu claritate distribuţia atomilor de deuteriu între perechile de atomi de oxigen, cîte o jumătate atom de deuteriu într-o poziţie. A rezultat o lungime a legăturii O—D de 1,01 Å şi un unghi D—O—D foarte apropiat de cel tetraedric.

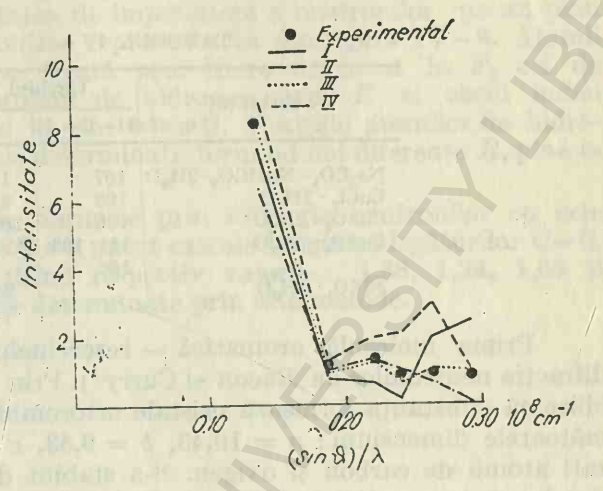


Fig. IV—7. — Intensităţile calculate şi experimentale pentru structurile admise ale D_2O în gheaţă.

Aplicînd metoda încercărilor succesive, a fost determinată structura mai multor combinaţii cu conţinut în elemente uşoare: hidruri, oxizi şi nitruri de uraniu, hidruri de zirconiu şi de toriu, carburi metalice, fluoruri alcaline, halogenuri de amoniu. Hidraţii sărurilor metalice constituie însă o clasă de substanţe la care s-au obţinut importanţi parametri moleculari

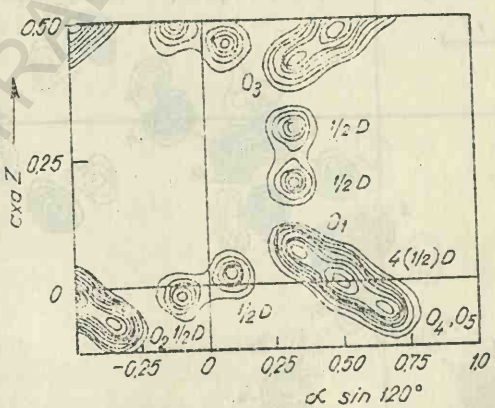


Fig. IV—8. — Proiecţia distribuţiei Fourier a electronilor pe planul perpendicular pe y pentru structura D_2O în gheaţă.

aplicînd cu succes analiza Fourier asupra datelor de difracţie a neutronilor pe monocristale. Cîteva din unghiurile de valenţă observate sînt date în tabloul IV — 5. Date noi şi interesante s-au obţinut şi pentru legăturile de hidrogen din sesquicarbonatul de sodiu, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Astfel, distanţa O—H din dihidratul clorurii cuprice are 0,95 Å, foarte apropiată de valoarea corespunzătoare din vaporii de apă. Aceeaşi distanţă ajunge la 1,01 Å în sesquicarbonatul de sodiu şi la 0,99 Å în $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dintre compușii organici alifatici, ureea $CO(NH_2)_2$ și pentaeritritolul au condus la unele rezultate interesante. Astfel, la uree, atomii de hidrogen sînt coplanari cu restul moleculei. Distanța O—H din pentaeritritol este egală cu 0,94 Å, ceva mai mică decît în gheață.

TABLOUL IV — 5

Substanța	Unghiul, în grade	
	H—O—H	O—O—O
$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$	107	114
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	108	97 (O—Cl)
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	106	108
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	111, 106, 106	121, 122, 130
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$		99, 125, 132

Prima moleculă aromatică — rezorcinolul — a fost studiată prin difracția neutronilor de Bacon și Curry[1]). Prin difracția razelor X se stabilise că substanța formează cristale ortorombice, în care celula are următoarele dimensiuni: $a = 10{,}43$, $b = 9{,}53$, $c = 5{,}66$ Å. Au fost localizați atomii de carbon și oxigen. S-a stabilit de asemenea că moleculele sînt legate prin punți de hidrogen, formînd împreună elici infinite. Cercetările de difracție a neutronilor au fost întreprinse pentru a localiza atomii de hidrogen legați de nucleul benzenic și pe cei din punțile de hidrogen.

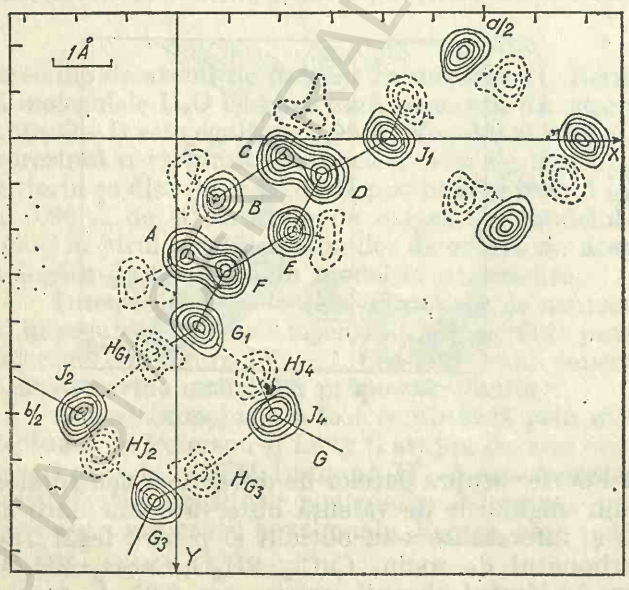


Fig. IV—9. — Proiecția distribuției Fourier pe planul perpendicular pe axa z, pentru structura α-rezorcinolului.

[1]) G. E. Bacon, N. A. Curry, *Proc.Roy.Soc.A*, **235**, 552 (1956).

Au fost măsurate 125 reflexii ($hk0$). Primii factori de structură au fost obținuți din difracția razelor X, în ipoteza că atomii de hidrogen din nucleul benzenic se găsesc la o distanță radială de atomii de carbon egală cu 1,1 Å. A rezultat un factor R, definit prin (II, 6—7), egal cu 0,23. Aplicînd analiza Fourier și proiectînd densitatea de împrăștiere a neutronilor pe un plan perpendicular pe axa z se obține reprezentarea din figura IV—9. Atomii de carbon sînt marcați pe figură prin litere de la A la F, cei de oxigen prin G și J iar atomii de hidrogen prin H ai cărui indici arată atomul greu la care ei sînt atașați. Pozițiile atomilor de hidrogen au fost apoi mai precis determinate formînd noi diferențe R, pînă la valoarea finală de 0,16.

Combinînd rezultatele obținute prin difracția neutronilor cu cele deduse din difracția razelor X s-a putut calcula lungimea legăturilor C—C, C—O, C—H și O—H, rezultînd respectiv valorile: 1,38, 1,34, 1,08 și 1,02 Å, în bun acord cu cele determinate prin alte metode.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secțiunea a II-a

PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE MOLECULELOR

Din vol. I,1 a reieșit că moleculele sînt formate din nuclee atomice și electroni, constituind *sisteme* determinate de *sarcini electrice*. Între distribuția acestora în sînul moleculelor, natura, orientarea și forța legăturilor chimice există o strînsă interdependență. De aceea, cunoașterea distribuției sarcinilor electrice poate aduce o contribuție prețioasă la determinarea structurii și proprietăților moleculelor.

Una din căile de abordare a structurii moleculelor prin explorarea sistemului de sarcini electrice care le compun constă în a supune moleculele acțiunii cîmpurilor electrice. Comportarea lor în cîmpuri electrice depinde în primul rînd de distribuția sarcinilor lor electrice, de ușurința cu care acestea pot fi dislocate — polarizate — sub acțiunea cîmpului, de noile sisteme electrice care iau astfel naștere. Și invers : din comportarea moleculelor în cîmpuri electrice pot decurge sugestii privitoare la repartiția internă a sarcinilor electrice, la particularitățile legăturilor chimice, de care depinde în măsură importantă însăși structura și reactivitatea moleculelor.

Cîmpurile electrice aplicate la studiul moleculelor pot fi omogene, neomogene și alternative. Studiul comportării fasciculelor de raze moleculare în cîmpuri neomogene deschide perspective pentru abordarea însușirilor electrice și structurii moleculelor la temperatură ridicată. O dezvoltare mai largă va fi dată comportării moleculelor în cîmpuri electrice omogene, cu care începe această secțiune.

Din punctul de vedere al răspunsului la acțiunea cîmpurilor electrice, substanțele pot fi împărțite în *conductori* și izolatori sau *dielectrici*. Conductorii se subîmpart la rîndul lor în conductori metalici (de prima clasă) și electroliți (conductori de a doua clasă). În prima clasă își găsesc locul metalele, aliajele și combinațiile intermetalice. Aplicîndu-le cîmpuri electrice, *electronii* constituenți se pun în mișcare, dînd naștere unui *curent electric*. Conductorii din a doua clasă sînt reprezentați prin soluțiile (obișnuit apoase) de electroliți (acizi, baze și săruri) și prin sărurile topite. Curentul electric produs prin aplicarea cîmpurilor electrice constă în acest caz într-un *transport de ioni*.

În cele ce urmează ne vom ocupa numai de dielectrici. Dintre reprezentanții dielectricilor menționăm gazele, lichidele și solidele moleculare (apa, hidrocarburile, alcoolii, acetona, ... parafina, celuloza, mica...). Sub acțiunea cîmpurilor electrice, sistemul de sarcini electrice din moleculele dielectricilor își modifică fie orientarea, fie conformația, deteriorîndu-se mai mult sau mai puțin, după modul de distribuție a sarcinilor în sistem și după stabilitatea acestuia. Cu un termen general se spune că într-un cîmp electric dielectricul *se polarizează*. Prezentarea și aprofundarea noțiunii de polarizare a dielectricilor formează obiectul secțiunii de față. În cadrul acestei prezentări vor fi consemnate și concluziile care decurg pentru structura moleculelor, din rezultatele obținute.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul V

POLARIZAREA DIELECTRICILOR ÎN CÎMPURI ELECTRICE OMOGENE

Să considerăm mai întîi acțiunea cîmpurilor electrice statice, urmînd ca ulterior să examinăm și efectele cîmpurilor a căror intensitate depinde de timp. Un cîmp electric static, independent de coordonate, ia naștere între plăcile unui condensator plan, a cărui suprafață A este incomparabil mai mare decît distanța d care le separă. Cele două plăci sînt paralele între ele și încărcate cu sarcini electrice opuse $+A\sigma$ și $-A\sigma$, unde σ reprezintă sarcina electrică pe unitatea de suprafață, numită *densitatea electrică superficială*. În vid, cîmpul electric E din interiorul condensatorului plan este omogen și perpendicular pe cele două plăci. Valoarea sa, în unități electrostatice C G S este $4\pi\sigma$. Fizic, el reprezintă forța care acționează asupra unității de sarcină electrică. Condensatorul plan reprezintă mijlocul curent de generare a cîmpurilor electrice omogene.

Cîmpul electric fiind conservativ, valoarea sa E, derivă de la un potențial scalar V:

$$\frac{dV}{dx} = -4\pi\sigma.$$

Integrînd se obține:

$$V = -4\pi\sigma x + B.$$

Potențialul plăcii pozitive ($x = 0$) este egal cu B. La distanța d de la aceasta, potențialul plăcii negative devine $-4\pi\sigma d + B$. Legînd-o la pămînt, $V = 0$, cînd potențialul plăcii pozitive ia valoarea $4\pi\sigma d$. Prin definiție, cantitatea de electricitate Q este legată de potențialul V prin relația:

$$Q = C_0 V,$$

în care C_0 reprezintă *capacitatea* sistemului în vid. Cum $Q = A\sigma$, rezultă imediat:

$$C_0 = \frac{A}{4\pi d}.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capacitatea condensatorului plan este deci proporțională cu aria plăcii și invers proporțională cu distanța dintre plăci.

Experiența arată că umplînd spațiul dintre plăcile condensatorului cu un dielectric, capacitatea acestuia crește, luînd o valoare C, care depinde de natura dielectricului. Raportul:

$$\frac{C}{C_0} = \varepsilon$$

reprezintă *constanta dielectrică* a mediului dielectric. Egală cu unitatea pentru spațiul vid, ea se îndepărtează puțin de unitate în gazele rarefiate dar poate ajunge la valori mari în lichide și solide (circa 80 în apă, 9 în sticlă...). Constanta dielectrică are o însemnătate deosebită în studiul acțiunii cîmpurilor electrice asupra moleculelor [1]).

Înainte de a trece la descrierea polarizării dielectricilor, recapitularea unor definiții și ecuații din electrostatică se dovedește necesară.

1. DEFINIȚII ȘI ECUAȚII FUNDAMENTALE DIN ELECTROSTATICĂ [2])

Pentru descrierea acțiunii unui cîmp electric asupra sarcinilor electrice dintr-o moleculă vom introduce noțiunea de moment electric al unui sistem de sarcini. Fie mai întîi o sarcină electrică punctiformă e care se află la distanța r de un punct fix O. Produsul $e\boldsymbol{r}$ dintre sarcina e și vectorul $\boldsymbol{r}$ este numit *moment electric* al sarcinii e în raport cu punctul fix O. Fiind produsul dintre un scalar și un vector, momentul electric este de asemenea un vector. Se însemnează prin $\boldsymbol{m}$. Momentul electric $\boldsymbol{m}$ al unui *sistem* de sarcini electrice e_i se obține însumînd momentele individuale ale sarcinilor considerate. În consecință:

$$\boldsymbol{m} = \sum_i e_i \boldsymbol{r}_i . \qquad \text{(V, 1—1)}$$

Dacă sarcina totală a sistemului este egală cu zero, cum este cazul într-o moleculă neutră, momentul electric este independent de punctul de referință O. Într-adevăr, deplasînd acest punct cu distanța $\boldsymbol{r}_0$, se poate scrie:

$$\boldsymbol{m} + \Delta\boldsymbol{m} = \sum_i e_i (\boldsymbol{r}_i + \boldsymbol{r}_0), \qquad \text{(V, 1—2)}$$

---

[1]) Pentru descrierea metodelor experimentale de determinare a constantelor dielectrice: K. Jellinek, „Lehrbuch der physikalischen Chemie", V, Stuttgart, 1937, p. 582.
J. Barriol, „Les moments dipolaires, Paris, 1957, p. 112.
J. R. Partington, „An Advanced Treatise on Physical Chemistry", V, London—New York—Toronto, 1954, p. 287.

[2]) O prezentare sistematică a fenomenelor și definițiilor din electrostatică poate fi găsită în lucrările: Clemens Schaefer, „Einführung in die theoretische Physik", III, 1, Berlin, 1950, p. 1—116.
I.E. Tamm, „Bazele teoriei electricității, traducere din l. rusă, București, 1952, p. 12—192.
C. J. Böttcher, „Theory of Electric Polarisation", Amsterdam—Houston—London—New York, 1952, p. 1—62.

Δm fiind variația momentului electric datorată deplasării r_0. Formînd diferența dintre (V, 1—1) și (V, 1—2) rezultă:

$$\Delta m = -\sum_i e_i r_0 = -r_0 \sum_i e_i .$$

Deci Δm ia valoarea zero dacă sarcina totală $\sum_i e_i$ este nulă. Momentul electric m este, în acest caz, independent de alegerea punctului O de referință.

Ecuația (V, 1—1) poate fi scrisă sub altă formă dacă se introduc *centrele de greutate* ale sarcinilor pozitive și negative. Acestea sînt definite prin relațiile:

$$\sum_{\text{pozit.}} e_i r_i = r_p \sum_{\text{pozit.}} e_i = r_p Q,$$

$$\sum_{\text{negat.}} e_i r_i = r_n \sum_{\text{negat.}} e_i = -r_n Q,$$

în care r_p și r_n sînt distanțele de la punctul de referință la aceste centre iar Q este sarcina pozitivă totală. Însumînd-o aceste relații și observînd că suma lor este tocmai (V, 1—1) rezultă:

$$m = (r_p - r_n) Q. \qquad \text{(V, 1 — 3)}$$

Diferența $r_p - r_n$ reprezintă distanța vectorială dintre centrele de greutate ale sarcinilor pozitive și negative. Însemnînd-o prin a, ecuația ia forma:

$$m = a\ Q. \qquad \text{(V, 1 — 4)}$$

Momentul electric m al sistemului de sarcini a căror sumă este nulă (sistem electric neutru) este numit *moment electric de dipol al sistemului*, sau *moment dipolar*.

Un caz simplu prezintă sistemul format din două sarcini punctiforme $+e$ și $-e$ separate prin distanța a. Sistemul este numit *dipol* sau *dublet electric*. Momentul său este egal cu ea, vectorul a fiind orientat de la sarcina negativă spre cea pozitivă. În chimia organică, i se atribuie acestui vector orientarea inversă: de la sarcina pozitivă *spre* cea negativă.

Cînd centrele de greutate ale sarcinilor pozitive și negative coincid, $r_p - r_n = a = 0$ și momentul de dipol al sistemului de sarcini este nul. Această condiție se întîlnește la molecule simetrice ca H_2, N_2,... CH_4, CCl_4... C_2H_6.. În general, considerații de simetrie arată că moleculele care posedă centre de simetrie, două sau mai multe axe de simetrie proprii sau o axă improprie de simetrie nu pot avea momente *permanente* sau *intrinseci* de dipol.

Moleculele care posedă momente permanente de dipol aparțin unui număr limitat de grupuri de simetrie. Ele sînt transcrise [1]) în tabloul V — 1.

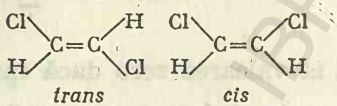
[1]) P. J. Wheatley, op. cit., p. 201.

Dacă o moleculă posedă moment permanent de dipol, ea aparține în mod necesar unuia din grupurile de simetrie din tabloul alăturat. Astfel, dintre cei doi izomeri ai dicloretilenei :

TABLOUL V—1

Grupurile de simetrie cărora le aparțin moleculele cu moment de dipol

Notația după Schoenfliess	Notația după Hermann-Mauguin
C_1	1
C_2	2
C_3	3
C_4	4
C_6	6
C_h	m
C_{2v}	mm
C_{3v}	3m
C_{4v}	4mm
C_{6v}	6mm
$C_{\infty v}$	∞m



trans *cis*

numai forma *cis*, de simetrie C_{2v} poate avea moment permanent de dipol, pe cînd forma *trans*, de simetrie C_{2h} trebuie să aibă moment de dipol nul. Experiența confirmă această previziune.

Moleculelor care nu au moment permanent de dipol li se poate imprima un *moment de dipol temporar* sau *indus* făcînd să acționeze asupra lor un cîmp electric exterior. Sub acțiunea acestuia electronii suferă o mică deplasare față de nuclee, sarcinile electrice pozitive și negative din moleculă se separă și centrele lor de greutate nu mai coincid : molecula devine un dipol electric indus — *se polarizează*.

În teoria clasică formală a fenomenelor electrostatice, polarizarea era introdusă fără a face apel la structura moleculară a mediilor dielectrice. Dielectricul dintre plăcile unui condensator plan era conceput ca sistem constituit din straturi paralele de dipoli, paraleli la rîndul lor între ei, formați prin apariția, ca efect al cîmpului electric, a unor sarcini care spre deosebire de *sarcinile libere* de pe plăcile condensatorului sînt denumite *sarcini de polarizare* sau *sarcini legate* (fig. V—1). Pe suprafața dielectricului adiacentă la placa pozitivă sînt *induse* sarcini negative a căror densitate superficială este $-\sigma'$ pe cînd pe suprafața adiacentă la placa negativă apar sarcini pozitive de densitate $+\sigma'$. Fenomenul se repetă în straturile interioare ale dielectricului. Rezultanta $\boldsymbol{P}$ a momentelor de dipol dintr-un

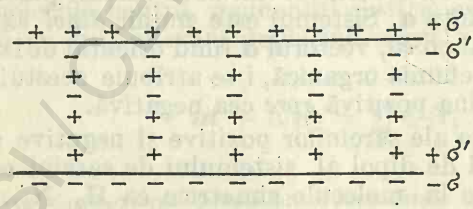


Fig. V—1. — Sarcini electrice libere și sarcini de polarizare.

centimetru cub de dielectric, se numește *polarizare* sau *vector de polarizare*.

Prin definiție, deci :

$$\boldsymbol{P} = n\, e\, \boldsymbol{a}, \qquad (V, 1—5)$$

n fiind numărul de dipoli dintr-un cm³ iar e sarcina pozitivă a dipolilor formați. O expresie echivalentă se obține distribuind sarcina ne pe 1 cm²

şi egalînd vectorul $\boldsymbol{a}$ cu unitatea. Atunci ne devenind egal cu σ', rezultă egalitatea

$$P = \sigma'. \qquad (V, 1-6)$$

În vid, $\sigma' = 0$ şi la fel vectorul de polarizare $\boldsymbol{P}$.

Am considerat mai înainte cîmpul electric E în vid. În interiorul condensatorului plan, valoarea sa în vid este egală cu $4\pi\sigma$. Să extindem acum noţiunea de cîmp electric şi la spaţiul ocupat de materie care, în teoria clasică a lui Maxwell, era asimilată cu un continuum. Pentru a

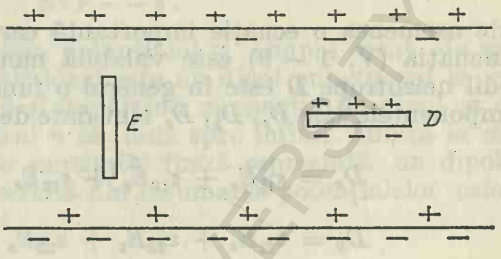


Fig. V—2. — Pentru definirea vectorilor $\boldsymbol{E}$ şi $\boldsymbol{D}$.

păstra vectorului $\boldsymbol{E}$ semnificarea sa trebuie să practicăm o mică cavitate în materia din interiorul condensatorului, în jurul punctului în care urmează să fie măsurat cîmpul. Dar forţa care acţionează asupra sarcinii electrice unitate, introdusă în cavitate, depinde de forma acesteia şi de distribuţia sarcinilor în jurul cavităţii. În figura V—2 sînt schiţate două cavităţi cilindrice semnificative. În prima, axa cilindrului este paralelă cu direcţia cîmpului E în vid. În urma apariţiei sarcinilor de polarizare, valoarea cîmpului E devine :

$$E = 4\pi(\sigma - \sigma') = 4\pi\sigma - 4\pi P. \qquad (V, 1-7)$$

În a doua cavitate cilindrică, axa este perpendiculară pe direcţia iniţială a cîmpului E. Aşa cum reiese din figură, cîmpul dintr-un punct din interiorul cavităţii se află adăugînd la mărimea $4\pi(\sigma - \sigma')$ contribuţia sarcinilor de polarizare $4\pi\sigma'$. Rezultă astfel un nou vector de cîmp, care depinde numai de distribuţia sarcinilor libere, egal cu $4\pi\sigma$, adică cu cîmpul electric în vid. Este numit *deplasare dielectrică* şi se înseamnă cu $\boldsymbol{D}$. Relaţia (V, 1—7) poate fi deci scrisă sub forma :

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{E} + 4\pi\boldsymbol{P}. \qquad (V, 1-8)$$

Este una din ecuaţiile fundamentale, de care ne vom folosi în cele ce urmează. Polarizarea electrică $\boldsymbol{P}$, introdusă ca moment de dipol pe unitatea de volum, se dovedeşte a fi legată printr-o relaţie simplă cu vectorii $\boldsymbol{E}$ şi $\boldsymbol{D}$.

Să considerăm acum o sarcină punctiformă e într-un dielectric omogen a cărui constantă dielectrică este ε. Conform legii lui Coulomb generalizată, intensitatea cîmpului E, la distanţa r de sarcină, este dată de relaţia :

$$E = \frac{e}{\varepsilon r^2}.$$

Într-un mediu omogen, intensitatea vectorului $\boldsymbol{D}$ nu depinde de constanta dielectrică a mediului ci numai de distribuția sarcinilor libere, așa cum s-a subliniat și mai înainte. Legea lui Coulomb ia acum forma:

$$D = \frac{e}{r^2}.$$

Din ultimele două relații rezultă:

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon \boldsymbol{E}. \qquad (V, 1—9)$$

Este de asemenea o ecuație importantă care va fi frecvent utilizată.

Ecuația (V, 1 — 9) este valabilă numai pentru medii izotrope. În medii neizotrope $\boldsymbol{D}$ este în general o funcție vectorială liniară de E iar componentele sale D_x, D_y, D_z sînt date de relațiile:

$$\begin{aligned} D_x &= \varepsilon_{11}E_x + \varepsilon_{12}E_y + \varepsilon_{13}E_z \\ D_y &= \varepsilon_{21}E_x + \varepsilon_{22}E_y + \varepsilon_{23}E_z \\ D_z &= \varepsilon_{31}E_x + \varepsilon_{32}E_y + \varepsilon_{33}E_z. \end{aligned} \qquad (V, 1—10)$$

Constanta dielectrică din (V, 1—9) este înlocuită printr-un tensor.

Elimind vectorul $\boldsymbol{D}$ între (V, 1—8) și (V, 1—9), se obține relația:

$$\boldsymbol{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\boldsymbol{E}, \qquad (V, 1—11)$$

în care factorul $\frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$ care se notează obișnuit cu χ, este numit *susceptibilitate dielectrică*.

Reamintim, fără demonstrație, alte cîteva ecuații din teoria cîmpului electric, valabile în vid. La fiecare expresie vectorială vom da și expresiile corespunzătoare în coordonate rectangulare. Vectorul $\boldsymbol{E}$ este gradientul negativ al potențialului scalar φ:

$$\boldsymbol{E} = -\operatorname{grad}\varphi;\ E_x = -\frac{\partial\varphi}{\partial x},\ E_y = -\frac{\partial\varphi}{\partial y},\ E_z = -\frac{\partial\varphi}{\partial z}. \qquad (V, 1—12)$$

Ecuația lui Poisson este:

$$\operatorname{div}\boldsymbol{E} = 4\pi\rho;\ \operatorname{div}E = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z},$$

$$\operatorname{div}\boldsymbol{E} = \operatorname{div}\operatorname{grad}\varphi = \nabla^2\varphi;\ \nabla^2\varphi = \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = -4\pi\rho, \qquad (V, 1—12')$$

unde ρ reprezintă densitatea spațială a sarcinilor electrice. În regiunile în care nu există sarcini electrice:

$$\operatorname{div}\boldsymbol{E} = 0,\ \nabla^2\varphi = \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = 0 \text{ (Ecuația lui Laplace).} \qquad (V, 1—13)$$

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Cîmpul electric E este un cîmp irotațional:

$$\text{rot}\boldsymbol{E} = 0, \quad \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = 0. \qquad (V, 1-14)$$

Într-un dielectric omogen și izotrop ecuația de bază din (V, 1—12) se înlocuiește prin următoarele:

$$\text{div}\, D = 4\pi\rho, \quad \text{div}\, E = \frac{4\pi\rho}{\varepsilon}; \quad \nabla^2\varphi = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon}, \qquad (V, 1-15)$$

$$\text{div}\, P = -\rho',$$

În continuare să calculăm potențialul și cîmpul creat de un *dipol ideal* într-un punct P. Dipolul ideal este un dipol punctiform la a cărui definiție se ajunge înmulțind și împărțind momentul de dipol ea cu același număr n și făcînd numărul n să tindă spre infinit. Limita la care a/n tinde spre zero iar ne spre o cantitate finită reprezintă un dipol ideal. Potențialul φ în punctul P rezultă din însumarea potențialelor celor două sarcini punctiforme e și $-e$:

$$\varphi = \frac{e}{r_p} - \frac{e}{r_n}, \qquad (V, 1-16)$$

r_p și r_n fiind respectiv distanța sarcinii pozitive și negative pînă la punctul considerat. La un dipol ideal, distanța dintre cele două sarcini este infinitezimală și relația precedentă poate fi scrisă sub forma:

$$\varphi = ed\left(\frac{1}{r}\right).$$

Diferențiala este efectuată în punctul Q în care este situată sarcina negativă. Cum schimbarea unei funcții scalare de cîmp u pentru o deplasare $\mathbf{ds}$ de la punctul Q într-o direcție oarecare este:

$$du = \mathbf{ds}\ \text{grad}_Q\, u, \qquad (V, 1-17)$$

putem scrie:

$$\varphi = e\boldsymbol{a}\,\text{grad}_Q\frac{1}{r} = \boldsymbol{m}\,\text{grad}_Q\frac{1}{r}. \qquad (V, 1-18)$$

În loc să se diferențieze în punctul Q așa cum arată sufixul, se preferă diferențierea în punctul P, în care trebuie calculat potențialul. Se poate demonstra egalitatea [1]:

$$\text{grad}_Q\frac{1}{r} = -\text{grad}_P\frac{1}{r}.$$

[1]) Apendice V.

În consecință (V, 1—18) ia forma:

$$\varphi = -\boldsymbol{m}\,\mathrm{grad}\,\frac{1}{r}. \qquad (V, 1—19)$$

Cum $\mathrm{grad}\,\frac{1}{r} = -\frac{\boldsymbol{r}}{r^2}$, se obține în sfîrșit expresia:

$$\varphi = \frac{\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}}{r^3}, \qquad (V, 1—20)$$

între vectorii $\boldsymbol{m}$ și $\boldsymbol{r}$ urmînd să se efectueze un produs scalar.

Așezînd dipolul în originea unui sistem de axe rectangulare și orientîndu-l de-a lungul axei z (fig. V—3) putem scrie:

$$\varphi = \frac{mz}{r^3}. \qquad (V, 1—21)$$

Dacă însă vectorul $\boldsymbol{r}$ face un unghi ϑ cu axa z, se poate scrie succesiv:

$$z = r\cos\vartheta, \quad \varphi = \frac{m}{r^2}\cos\vartheta. \qquad (V, 1—22)$$

La această expresie a potențialului φ se poate ajunge direct, pe o cale mai simplă [1]).

Fig. V—3.— Pentru potențialul dipolului ideal.

Pentru a calcula potențialul unui dipol neideal, vom începe prin a considera mai întîi o singură sarcină, așezată pe axa z, la distanța s de originea O. Fie r distanța de la origine la punctul P, în care urmează să calculăm potențialul datorat dipolului, iar ϑ unghiul pe care-l face raza vectoare $\boldsymbol{r}$ cu axa z: fig. V—4. Se vede imediat, din figură, că potențialul în punctul P, produs de sarcina e, este dat de relația:

$$\varphi = \frac{e}{\sqrt{r^2 - 2rs\cos\vartheta + s^2}}. \qquad (V, 1—23)$$

Să tratăm mai întîi cazul cînd $r > s$ și să punem $\cos\vartheta = \tau$. Să scriem relația sub forma:

$$\varphi = \frac{e}{r}\left(1 - 2\tau\frac{s}{r} + \frac{s^2}{r^2}\right)^{-1/2}$$

și să dezvoltăm după formula binomului:

$$\varphi = \frac{e}{r}\left[1 + \frac{-\frac{1}{2}}{1}\left(-2\tau\frac{s}{r} + \frac{s^2}{r^2}\right) + \frac{-\frac{1}{2}\cdot-\frac{3}{2}}{1\cdot 2}\left(-2\tau\frac{s}{r} + \frac{s^2}{r^2}\right)^2 + \dots\right] =$$

$$= \frac{e}{r}\left[1 + \tau\frac{s}{r} + \frac{3\tau^2 - 1}{2}\left(\frac{s}{r}\right)^2 + \frac{5\tau^3 - 3\tau}{2}\left(\frac{s}{r}\right)^3 + \dots\right].$$

[1]) I. E. Tamm, op.cit., p. 48.

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

Coeficienţilor puterilor raportului $\frac{s}{r}$ din dezvoltare le revin expresiile:

$$P_0(\cos\vartheta) = 1,$$
$$P_1(\cos\vartheta) = \cos\vartheta,$$
$$P_2(\cos\vartheta) = \frac{3\cos^2\vartheta - 1}{2}, \qquad (V, 1-24)$$
$$P_3(\cos\vartheta) = \frac{5\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta}{2},$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Sînt coeficienţii sau polinoamele lui Legendre [1]). Expresia potenţialului în funcţie de $\frac{s}{r}$ este deci:

$$\varphi = \frac{e}{r}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{s}{r}\right)^l P_l(\cos\vartheta). \qquad (V, 1-25)$$

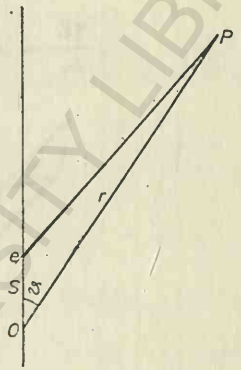


Fig. V—4. — Pentru potenţialul produs de sarcina e în punctul P.

Pentru cazul $r < s$, se alege o serie crescătoare în $\frac{r}{s}$, punînd:

$$\varphi = \frac{e}{s}\left(1 - 2\tau\frac{r}{s} + \frac{r^2}{s^2}\right)^{-1/2}.$$

Procedînd ca mai sus, se obţine:

$$\varphi = \frac{e}{s}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r}{s}\right)^l P_l(\cos\vartheta). \qquad (V, 1-26)$$

Pentru formarea dipolului neideal, introducem sarcina $-e$ la distanţa $-r$ de origine Pentru $r > s$. obţinem, ţinînd seamă de (V, 1—25):

$$\varphi = \frac{e}{r}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{s}{r}\right)^l [P_l(\cos\vartheta) - P_l(-\cos\vartheta)]$$

sau:

$$\varphi = \frac{e}{r}\left[2\frac{s}{r}P_1(\cos\vartheta) + 2\frac{s^3}{r^3}P_3(\cos\vartheta) + 2\frac{s^5}{r^5}P_5(\cos\vartheta) + \ldots\right].$$

Introducînd momentul de dipol $m = 2es$ şi valorile polinoamelor $P_l(\cos\vartheta)$, se obţine:

$$\varphi = \frac{m}{r^2}\cos\vartheta + \frac{ms^2}{r^4}\frac{5\cos^2\vartheta - 3\cos\vartheta}{2} + \ldots \qquad (V, 1-27)$$

Primul termen reprezintă potenţialul dipolului ideal ($r \gg s$).

---

[1]) Vol. I, 1, Apendice IV, p. 510.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Formulele deduse mai sus pentru dipolul ideal pot fi utilizate, în prima aproximație și pentru potențialul dipolilor neideali din molecule. Spre exemplu, potențialul unui dipol ideal în punctul P, la distanța a de sarcina pozitivă (fig. V—5), calculat după formula (V, 1—22) sau din primul termen din (V, 1—27) este :

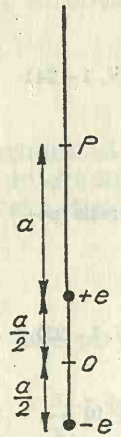


Fig. V—5. — Pentru potențialul în punctul P.

$$\frac{m}{r^2}\cos\vartheta = \frac{ea}{\left(\frac{3}{2}a\right)^2} = 0{,}44\,\frac{e}{a} \quad \text{(prima aproximație).}$$

Al doilea termen din (V, 1 — 27) ne dă :

$$\frac{ms^2}{r^4}\,\frac{5\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta}{2} = \frac{ea\left(\frac{1}{2}a\right)^2}{\left(\frac{3}{2}a\right)^4} = 0{,}0494\,\frac{e}{a}.$$

Însumînd, rezultă :

$$\varphi_P = 0{,}4938 \qquad \text{(a II-a aproximație).}$$

Valoarea exactă este dată de (V, 1—15) :

$$\varphi_P = \frac{e}{a} - \frac{e}{2a} = 0{,}50\,\frac{e}{a},$$

care diferă foarte puțin de valoarea obținută considerînd și al doilea termen din dezvoltarea (V, 1—27). Aproximația dipolului ideal se îndepărtează de valoarea exactă cu circa 12 %. În unele condiții, această aproximație poate fi suficientă pentru valoarea unui dipol molecular.

Să calculăm acum cîmpul E produs în punctul P de un dipol ideal așezat în Q : fig. V—6. Potrivit ecuației (V, 1—12) putem scrie :

$$\boldsymbol{E} = -\,\text{grad}\,\varphi.$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Înlocuind potențialul φ prin expresia sa din (V, 1—20) se obține succesiv:

$$\boldsymbol{E} = -\operatorname{grad}\frac{\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}}{r^3} = -\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}\operatorname{grad}\frac{1}{r^3} - \frac{1}{r^3}\operatorname{grad}\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}. \quad \text{(V, 1—28)}$$

Cum:

$$\operatorname{grad}\boldsymbol{mr} = \boldsymbol{m} \text{ și } \operatorname{grad}\frac{1}{r^3} = -\frac{3}{r^4}\operatorname{grad} r = -\frac{3\boldsymbol{r}}{r^5},$$

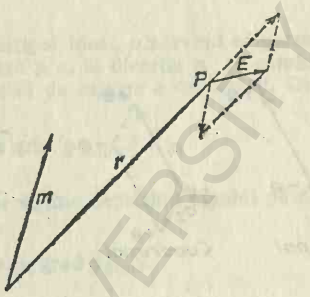


Fig. V—6. — Descompunerea vectorului $\boldsymbol{E}$ în componente.

ecuația (V, 1—28) devine:

$$\boldsymbol{E} = \frac{3\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}}{r^5}\boldsymbol{r} - \frac{\boldsymbol{m}}{r^3}. \quad \text{(V, 1—29)}$$

Rezultatul arată că vectorul $\boldsymbol{E}$ poate fi descompus în două componente: una orientată în direcția vectorului $\boldsymbol{r}$ iar cealaltă, paralelă cu vectorul dipol. În coordonate rectangulare, componentele E_x, E_y, E_z ale vectorului $\boldsymbol{E}$ sînt:

$$E_x = \frac{3x^2 - r^2}{r^5}m_x + \frac{3xy}{r^5}m_y + \frac{3xz}{r^5}m_z,$$

$$E_y = \frac{3xy}{r^5}m_x + \frac{3y^2 - r^2}{r^5}m_y + \frac{3yz}{r^5}m_z, \quad \text{(V, 1—30)}$$

$$E_z = \frac{3xz}{r^5}m_x + \frac{3yz}{r^5}m_y + \frac{3z^2 - r^2}{r^5}m_z,$$

m_x, m_y, m_z fiind proiecțiile momentului $\boldsymbol{m}$ pe cele trei axe.

Dacă vectorul $\boldsymbol{m}$ este orientat după axa z și originea axelor se află în centrul vectorului, componentele m_x, m_y sînt nule și formulele precedente se simplifică:

$$E_x = \frac{3xz}{r^5}m, \quad E_y = \frac{3yz}{r^5}m, \quad E_z = \frac{3z^2 - r^2}{r^5}. \quad \text{(V, 1—31)}$$

În planul xy, $z = 0$ și deci:

$$(\boldsymbol{E})_{z=0} = -\frac{\boldsymbol{m}}{r^3}. \quad \text{(V, 1—32)}$$

BOLIAC CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe axa z, $x = 0$, $y = 0$, $z = r$ și rezultă :

$$(E)_{\substack{x=0\\y=0}} = 2\frac{m}{r^3}. \qquad (V, 1-33)$$

Alte sisteme importante de sarcini electrice punctiforme sînt reprezentate prin multipolii electrici : cuadrupoli, octupoli etc. Cuadrupolul electric se obține dintr-un dipol prin aceleași operații prin care dipolul se

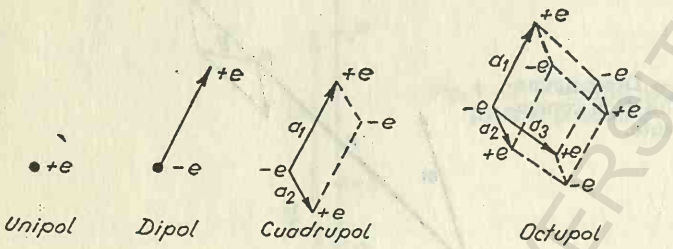


Fig. V—7. — Sisteme de sarcini electrice punctiforme.

obține dintr-o sarcină electrică unică (unipol) : Se deplasează dipolul paralel cu sine pe o distanță oarecare, într-o direcție arbitrară și se schimbă semnul sarcinilor. Combinația celor doi dipoli antiparaleli rezultată este un cuadrupol : fig. V—7. Octupolul se obține deplasînd cuadrupolul pe o oarecare distanță, într-o direcție arbitrară și schimbînd semnul sarcinilor față de cuadrupolul original : fig. V—7. Repetînd operațiile asupra octupolului se obțin poli de ordin superior. Dipolii, cuadrupolii etc., sînt adesea numiți poli de ordinul 2, de ordinul 2^2, de ordinul 2^3, ... de ordinul 2^n.

Prin analogie cu momentul de dipol m, se definește momentul q de cuadrupol prin expresia :

$$q = e\, a_1 a_2,$$

ar cel de octupol p, prin expresia

$$p = e a_1 a_2 a_3,$$

în care a_1, a_2 sînt laturile paralelogramului iar a_1, a_2, a_3 ale paralelipipedului, rezultate fiecare în urma operațiilor de formare a multipolului.

Multipolii ideali sînt definiți în același mod ca și dipolii ideali. Se lasă distanțele a_1, a_2 ... să tindă spre zero, în timp ce sarcinile electrice cresc așa ca momentul multipolului să rămînă constant.

Să introducem acum operatorul ∇ definit prin relația :

$$\nabla = \boldsymbol{i}\frac{\partial}{\partial x} + \boldsymbol{j}\frac{\partial}{\partial y} + \boldsymbol{k}\frac{\partial}{\partial z} \qquad (V, 1-34)$$

și vectorul unitate n, în direcția dipolului:

$$n = \alpha i + \beta j + \gamma k, \qquad \text{(V, 1—35)}$$

unde i, j, k sînt vectorii unitari în direcția axelor de coordonate x, y, z iar α, β, γ sînt cosinusurile directoare ale dipolului. În urma introducerii acestor notații, ecuația (V, 1—19) poate fi scrisă sub forma:

$$\varphi_{\text{dipol}} = -m(n \cdot \nabla)\frac{1}{r} = -m\left(\alpha\frac{\partial}{\partial x} + \beta\frac{\partial}{\partial y} + \gamma\frac{\partial}{\partial z}\right)\frac{1}{r}. \qquad \text{(V. 1—36)}$$

Această formulă poate fi ușor extinsă la un multipol ideal, observînd că potențialul dipolului ideal a fost obținut, deplasînd un unipol pe distanța a, în direcția n și combinînd rezultatul cu un unipol de semn schimbat, așezat în punctul de origine a deplasării. Deci:

$$\varphi_{\text{dipol}} = -a\, n \text{ grad } \varphi_{\text{unipol}}. \qquad \text{(V, 1—37)}$$

În același fel, potențialul de cuadrupol se obține deplasînd dipolul pe distanța a_2 în direcția n_2. Atunci rezultă:

$$\varphi_{\text{cuadrupol}} = -a_2 n_2 \text{ grad } \varphi_{\text{dipol}}. \qquad \text{(V,1—38)}$$

Din (V, 1—36) și (V, 1—38) se obține:

$$\varphi_{\text{cuadrupol}} = q(n_2\nabla)(n_1\nabla)\frac{1}{r} = q\left(\alpha_2\frac{\partial}{\partial x} + \beta_2\frac{\partial}{\partial y} + \gamma_2\frac{\partial}{\partial z}\right)\left(\alpha_1\frac{\partial}{\partial x} + \beta_1\frac{\partial}{\partial y} + \gamma_1\frac{\partial}{\partial z}\right)\frac{1}{r} =$$

$$= q\left[\alpha_1\alpha_2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + (\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1)\frac{\partial^2}{\partial x\partial y} + \beta_1\beta_2\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \dots\right]\frac{1}{r}. \qquad \text{(V, 1—39)}$$

Coeficienții:

$$\begin{aligned} q_{11} &= q\alpha_1\alpha_2, \\ q_{12} &= q(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1), \\ q_{22} &= q\beta_1\beta_2, \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \qquad \text{(V, 1—40)}$$

din ecuația (V, 1—40) sînt numiți *momente electrice de inerție*.

Potențialul octupolului:

$$\varphi_{\text{octupol}} = -p(n_3\cdot\nabla)(n_2\cdot\nabla)(n_1\cdot\nabla)\frac{1}{r} = -p\left(\alpha_3\frac{\partial}{\partial x} + \beta_3\frac{\partial}{\partial y} + \gamma_3\frac{\partial}{\partial z}\right)\times$$

$$\times\left(\alpha_2\frac{\partial}{\partial x} + \beta_2\frac{\partial}{\partial y} + \gamma_2\frac{\partial}{\partial z}\right)\left(\alpha_1\frac{\partial}{\partial x} + \beta_1\frac{\partial}{\partial y} + \gamma_1\frac{\partial}{\partial z}\right)\frac{1}{r} \qquad \text{(V, 1—41)}$$

se obține în același fel. Desfășurînd calculele rezultă o expresie mai complicată decît pentru cuadrupol.

Expresia multipolilor se poate obține, în general, formînd potențialul φ_P în punctul P pentru un sistem de sarcini punctiforme: fig. V—7 bis. Acesta este dat de relația:

$$\varphi_P = \sum_i \frac{e_i}{s_i}. \qquad \text{(V, 1—42)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

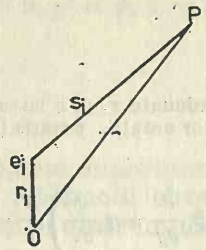


Fig. V — 7bis. — Pentru evaluarea potențialului unui sistem de sarcini punctiforme.

Dezvoltînd $\frac{1}{s_i}$ în serie Taylor:

$$\frac{1}{s_i} = \frac{1}{r} + x_i \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\right) + y_i \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{r}\right) + z_i \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{r}\right) +$$

$$+ \frac{1}{2}\left[x_i^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{1}{r}\right) + 2x_i y_i \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}\left(\frac{1}{r}\right) + \dots\right] + \dots,$$

diferențierea fiind efectuată la origine, rezultă:

$$\varphi_P = \sum_i \frac{e_i}{r} - \sum_i \left[e_i x_i \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\right) + e_i y_i \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{r}\right) + e_i z_i \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{r}\right)\right] +$$

$$+ \frac{1}{2}\left[\sum_i e_i x_i^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{1}{r}\right) + 2e_i x_i y_i \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}\left(\frac{1}{r}\right) + 2e_i x_i z_i \frac{\partial^2}{\partial x \partial z}\left(\frac{1}{r}\right) + e_i y_i^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2}\left(\frac{1}{r}\right) +\right.$$

$$\left. + 2e_i y_i z_i \frac{\partial^2}{\partial y \partial z}\left(\frac{1}{r}\right) + e_i z_i^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2}\left(\frac{1}{r}\right)\right] + \dots \qquad (V, 1-43)$$

Diferențierea este efectuată acum în punctul P.

Primul termen din serie reprezintă potențialul sarcinii $Q = \sum_i e_i$ așezată în origine. Termenul al doilea reprezintă potențialul dipolului ideal din origine, în punctul P. Al treilea termen este potențialul cuadrupolului în același punct P.

Comparînd ecuațiile (V, 1—39) și (V, 1—43) și identificînd coeficienții acelorași operatori $\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \dots$ rezultă ecuațiile:

$$q\,\alpha_1\alpha_2 = \frac{1}{2}\sum_i e_i x_i^2, \qquad q\beta_1\beta_2 = \frac{1}{2}\sum_i e_i y_i^2,$$

$$q(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1) = \sum_i e_i x_i y_i \quad q(\beta_1\gamma_2 + \beta_2\gamma_1) = \sum_i e_i y_i z_i, \qquad (V, 1-44)$$

$$q(\alpha_2\gamma_1 + \alpha_1\gamma_2) = \sum_i e_i x_i z_i, \quad q\gamma_1\gamma_2 = \frac{1}{2}\sum e_i z_i^2.$$

Dintre necunoscutele care figurează în aceste ecuații, două pot fi eliminate cu ajutorul relațiilor dintre cosinusurile directoare

$$\alpha_1^2 + \beta_1^2 + \gamma_1^2 = 1, \quad \alpha_2^2 + \beta_2^2 + \gamma_2^2 = 1.$$

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

Rămîn astfel 6 ecuaţii cu 5 necunoscute: q, α_1, β_1, α_2, β_2. Se poate arăta că între prima, a patra şi a şasea ecuaţie de sus există o relaţie de condiţie [1]). Rămîne astfel un sistem de 5 ecuaţii independente cu cinci necunoscute din a cărui rezolvare se pot obţine momentul şi cosinusurile directoare ale cuadrupolului.

2. POLARIZARE DE INDUCŢIE. LEGEA LUI CLAUSIUS-MOSOTTI

În lumina teoriei moleculare a materiei, mediul dielectric dintre plăcile condensatorului plan, considerat mai sus, nu este acel continuum presupus de teoria clasică ci are structură corpusculară. Pentru a determina comportarea unei molecule sub acţiunea cîmpului electric, urmează să calculăm forţa electrică care se exercită asupra unităţii de sarcină din molecula însăşi. Astfel definită, această forţă, numită *forţă internă*, se deosebeşte, fireşte, de mărimile E şi D introduse mai înainte.

Pentru evaluarea forţei interne, pe care o vom însemna cu F, vom construi în jurul moleculei o sferă, a cărei rază r este mare comparativ cu distanţele intermoleculare dar ultramicroscopică faţă de dimensiunile condensatorului. Molecula considerată o vom presupune localizată în centrul sferei (fig. V—8). Forţa electrică care acţionează asupra unităţii de sarcină de pe moleculă este formată din următoarele componente:

a. Forţa F_1 datorată sarcinilor libere σ de pe plăcile condensatorului şi sarcinilor de polarizare induse σ'. Potrivit ecuaţiilor (V, 1—7) şi (V, 1—8)

$$F_1 = 4\pi(\sigma - \sigma)' = D - 4\pi P = E. \qquad (V,\ 2—1)$$

b. Forţa F_2 provenită de la sarcinile electrice induse pe suprafaţa micei sfere amintite, pe care urmează să o calculăm. Să considerăm, în acest scop, o suprafaţă elementară dS de pe sferă, la distanţa r de cen-

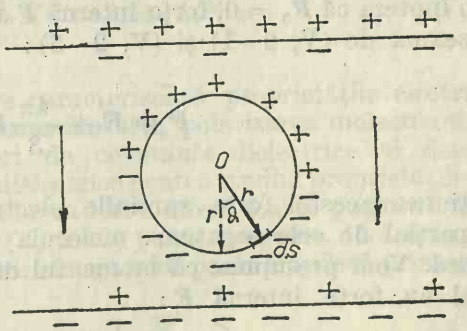


Fig. V—8. — Cavitate sferică în al cărei centru se află molecula O.

trul său, care face cu direcţia cîmpului unghiul ϑ. Fie σ'_ϑ densitatea superficială a sarcinii induse pe elementul dS. Conform relaţiei (V, 1—6):

$$\sigma'_\vartheta = P\cos\vartheta. \qquad (V,\ 2—2)$$

[1]) C. J. F. Böttcher, op. cit., p. 86.

Este componenta polarizării în direcția cîmpului. Componentele tangențiale la suprafața sferei se anulează reciproc, în virtutea simetriei. Sarcina electrică de pe elementul dS fiind $P \cos \vartheta \, dS$, forța cu care acesta solicită unitatea de sarcină de pe molecula din centrul sferei este dată de legea lui Coulomb:

$$\frac{P \cos \vartheta \, dS}{r^2}. \qquad (V, 2-3)$$

Componenta verticală a forței este atunci $\frac{P \cos^2 \vartheta \, dS}{r^2}$. Suprafața inelului sferic cuprins între ϑ și $\vartheta + d\vartheta$ fiind $2\pi r^2 \sin \vartheta \, d\vartheta$, forța electrică exercitată de acesta asupra moleculei, în direcția cîmpului, ia valoarea

$$2\pi P \cos^2 \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta. \qquad (V, 2-4)$$

Integrînd această expresie pentru întreaga suprafață a sferei, se obține forța $\boldsymbol{F}_2$:

$$\boldsymbol{F}_2 = 2\pi \boldsymbol{P} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = -2\pi \boldsymbol{P} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta d(\cos \vartheta) = \frac{4\pi}{3} \boldsymbol{P}. \qquad (V, 2-5)$$

3. A treia și ultima componentă $\boldsymbol{F}_3$ este forța provenită de la moleculele din interiorul sferei. Pentru aceasta nu se poate da o expresie generală dar ea se poate aproxima în cazuri particulare. Astfel, se poate arăta [1]) că pentru gaze, lichide moleculare neasociate și cristale cubice, $\boldsymbol{F}_3 = 0$. În general însă $\boldsymbol{F}_3$ este o funcție complicată și depinde, între altele, de temperatură. Momentan vom pune $\boldsymbol{F}_3 = 0$, urmînd să revenim ulterior asupra altor procedee de evaluare.

În ipoteza că $\boldsymbol{F}_3 = 0$, forța internă $\boldsymbol{F}$ se reduce la suma $\boldsymbol{F}_1 + \boldsymbol{F}_2$ sau, ținînd seama de (V, 2—1) și (V, 2—5):

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{E} + \frac{4\pi}{3} \boldsymbol{P}. \qquad (V, 2-6)$$

Sub acțiunea acestei forțe, sarcinile electrice pozitive ale moleculei se separă parțial de cele negative: molecula devine un dipol electric — *se polarizează*. Vom presupune că momentul dipolului rezultat, $\boldsymbol{m}$ este proporțional cu forța internă $\boldsymbol{F}$:

$$\boldsymbol{m} = \alpha \boldsymbol{F}. \qquad (V, 2-7)$$

Constanta de proporționalitate α se numește *polarizabilitate*. Valoarea sa depinde de natura substanței și exprimă ușurința cu care aceasta se polarizează.

---

[1]) H. A. Lorentz, „Theory of Electrons", Leipzig. 1909. p. 303.

Însemnînd cu n numărul dipolilor dintr-un cm^3, rezultă imediat:

$$nm = \boldsymbol{P} = n\alpha \quad \boldsymbol{F},\ \boldsymbol{F} = \frac{\boldsymbol{P}}{n\alpha}.$$

În urma acestui rezultat, (V, 2—6) ia forma:

$$\boldsymbol{P} = n\alpha\left(\boldsymbol{E} + \frac{4\pi}{3}\boldsymbol{P}\right).$$

Înlocuind vectorul $\boldsymbol{P}$ prin valoarea sa din (V, 1—11) și grupînd convenabil termenii, se obține expresia:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n\alpha.$$

Numărul n fiind egal cu raportul dintre numărul lui Avogadro N și volumul molecular V, aceasta ia forma:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \qquad \text{(V, 2—8)}$$

unde volumul V a fost înlocuit prin raportul dintre masa moleculară M și densitatea ρ. Acest rezultat constituie *legea lui Clausius-Mosotti*[1]). Partea dreaptă a egalității, pe care o vom însemna prin [P], se numește *polarizare moleculară:*

$$[P] = \frac{4\pi}{3} N\alpha = 2{,}54 \cdot 10^{24}\,\alpha. \qquad \text{(V, 2—9)}$$

Este o mărime importantă care caracterizează proprietățile electrice ale moleculei. Pe baza legii lui Clausius-Mosotti, polarizarea moleculară poate fi determinată din măsurători de constante dielectrice și densități: de aici importanța constantelor dielectrice pentru studiul proprietăților electrice ale moleculelor. În gaze și în vapori ε diferă foarte puțin de unitate. De aceea numitorul $\varepsilon + 2$ din (V, 2—8) poate fi egalat, fără eroare sensibilă, cu 3 și polarizarea moleculară a gazelor poate fi redată prin ecuația:

$$[P] = \frac{\varepsilon - 1}{3}\frac{M}{\rho}. \qquad \text{(V, 2—10)}$$

Atît [P] cît și α au dimensiunile unui volum. Pentru diferitele substanțe, P_M ia valori cuprinse între cîțiva și cîteva sute de cm^3. Dimensiu-

[1]) R. Clausius, *Ges. Abhandl.*, 2, 135 (1867). *Mech. Wärmeth.*, 2, 64 (1879). O.F. Mosotti, *Mem. di math. e fisica in Modena*, 24, II, 49 (1850).

nile și valoarea polarizabilității pot fi puse ușor în evidență în cazul unui atom simplu cum este atomul de hidrogen. Sub acțiunea unei forțe interne F, traiectoria electronului se așază perpendicular pe direcția acesteia iar electronul va fi solicitat atît de nucleu cît și de forța F. Așa cum reiese din figura V—9, forța F produce o deplasare a traiectoriei electro-

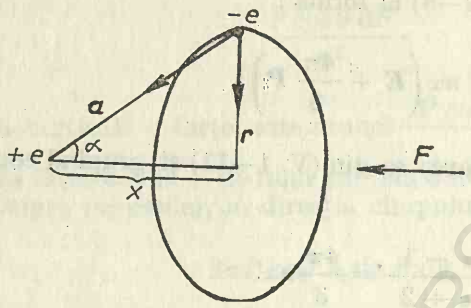


Fig. V—9. — Polarizarea atomului de hidrogen.

nului spre dreapta nucleului. Forța de atracție coulombiană a moleculei, a poate fi descompusă în două componente: una verticală, egală cu $\frac{e}{a}\cos\alpha$, și cealaltă orizontală egală cu eF. Cele două componente avînd acțiuni opuse, putem scrie:

$$\frac{e^2}{a^2}\cos\alpha = \frac{e^2x}{a^3} = F,$$

de unde:

$$\frac{ex}{F} = a^3 \sim r^3,$$

r fiind raza atomului de hidrogen. Dar ex este chiar momentul indus iar $\frac{ex}{F}$ reprezintă, prin definiție, polarizabilitatea α. Deci:

$$\alpha \sim r^3. \qquad (V, 2—11)$$

Rezultatul poate fi extins atît la alți atomi cît și la moleculele nepolare la care polarizarea implică simpla separare a electronilor. În acest caz:

$$[P] \sim N \cdot \frac{4\pi}{3} r^3. \qquad (V, 2—12)$$

Polarizarea moleculară devine astfel egală cu *volumul real* ocupat de moleculele dintr-un mol. Pentru o substanță nepolară valoarea sa ar urma să rămînă constantă și independentă de presiune, temperatură și starea de

agregare. Pentru a ilustra îndeplinirea acestor cerinţe este redată [1]), în tabloul V—2, valoarea polarizării moleculare a azotului gazos pentru mai multe presiuni, la temperaturile de 0 şi 100°C. În limita erorilor experimentale polarizarea moleculară a gazului se dovedeşte independentă de presiune şi temperatură.

TABLOUL V—2

Polarizarea moleculară a azotului la diferite presiuni şi temperaturi

Temperatura 0°C				Temperatura 100°C			
Presiunea, atm	Vol. molar V_m, cm³	$\varepsilon - 1$	$[P] = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} V_m$	Presiunea, atm	Vol. molar V_m, cm³	$\varepsilon - 1$	$[P] = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} V_m$
10	2 231	0,00609	4,52	10	3 068	0,00446	4,55
20	1 112	0,01220	4,50	20	1 538	0,00883	4,51
40	552,7	0,02468	4,51	40	773,1	0,01770	4,54
80	275,4	0,04999	4,51	80	392,1	0,03528	4,56
150	149,5	0,09343	4,52	150	216,5	0,06448	4,56
230	96,8	0,1473	4,53	250	138,4	0,1006	4,49

Nu tot aşa de bine se verifică ultima cerinţă. Aşa cum rezultă din tabloul V—3, polarizarea moleculară a benzenului variază sensibil odată cu trecerea sa din faza gazoasă în faza lichidă [2]).

TABLOUL V—3

Polarizarea moleculară a benzenului

	Gaz	Lichid	Solid
ε	1,0033	2,31	2,60
P_M cm³	28,3	26,54	26,70

Ecuaţia (V, 2—12) permite evaluarea aproximativă a razelor atomice şi moleculare din valoarea polarizării moleculare a substanţelor nepolare. Pentru verificarea acestei ecuaţii sînt date, în tabloul V—4, razele atomice şi moleculare ale cîtorva gaze [3]) obţinute atît din polarizările moleculare cît şi prin alte metode.

TABLOUL V—4

Razele atomice şi moleculare ale cîtorva gaze. $P = 1$ atm, $T = 20°C$

Gazul	$(\varepsilon - 1)10^3$	$[P]$ cm³	Raza r, în Å		
			din (V, 2—12)	din viscozităţi	din const. b
Hidrogen	0,273	2,17	0,95	1,19	1,25
Argon	0,520	4,14	1,18	1,46	1,43
Azot	0,587	4,62	1,23	1,55	1,42
Xenon	1,30	10,41	1,60	1,75	1,71
Clor	1,436	11,42	1,65	1,85	1,65

[1]) E. A. Moelwyn-Hughes, „Physical Chemistry", London—New York — Paris, 1957, p. 432.
[2]) J. Barriol, op.cit., p. 8.
[3]) K. Jellinek, op.cit., V, p. 601.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În ultima coloană sînt transcrise razele obținute din valorile constantei b din ecuația lui van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Volumul real ocupat de moleculele gazului este egal cu $\frac{b}{4}$. Dat fiind caracterul aproximativ al ecuației (V, 2—12), concordanța dintre rezultatele deduse din polarizarea moleculară și cele obținute prin celelalte două metode trebuie considerată satisfăcătoare.

Polarizarea moleculară $[P]$ a unui amestec ar urma să se comporte aditiv ca și volumul molecular care îi este proporțional. În consecință

$$[P] = \sum_i x_i [P]_i. \qquad \text{(V, 2 — 13)}$$

unde $[P]_i$ este polarizarea moleculară a componentei i din amestec iar x_i fracția sa molară. Pentru a exprima legea lui Clausius-Mossotti privind amestecul, vom introduce fracțiunile de volum φ_i ale componentelor, definite prin relația:

$$\varphi_1 + \varphi_2 + \ldots + \varphi_i + \ldots = \sum_i \varphi_i = 1. \qquad \text{(V, 2 — 14)}$$

Cum 1 cm³ din amestec conține $x_i \frac{d}{M}$ moli-gram din componenta i, putem scrie:

$$\varphi_i \frac{d_i}{M_i} = x_i \frac{d}{M}, \qquad \text{(V,2 — 15)}$$

d_i și M_i fiind densitatea și ponderea moleculară a componentei i iar M greutatea moleculară medie, definită prin relația:

$$M = \sum_i x_i M_i. \qquad \text{(V, 2 — 16)}$$

Din (V, 2 — 13) și (V, 2—15) rezultă:

$$[P] \frac{d}{M} = \sum_i \varphi_i \frac{d_i}{M_i} [P]_i. \qquad \text{(V, 2—17)}$$

Utilizînd ecuația (V, 2 —8), se obține:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \sum_i \varphi_i \frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2}. \qquad \text{(V, 2—18)}$$

Este una din expresiile legii lui Clausius-Mosotti pentru amestecuri de substanțe nepolare.

Cînd constantele dielectrice ale componentelor diferă puțin între ele, se poate neglija diferența dintre $\varepsilon + 2$ și $\varepsilon_i + 2$ iar ecuația precedentă ia forma simplă

$$\varepsilon - 1 = \sum_i \varphi_i (\varepsilon_i - 1). \qquad \text{(V, 2—19)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În caz că amestecarea are loc cu schimbarea de volum, ecuația (V, 2—14) trebuie pusă sub forma:

$$\Sigma \varphi_i = 1 - \Delta. \qquad (V, 2-20)$$

Δ este pozitiv cînd are loc contracție de volum și negativ cînd se produce dilatare. Din ultimele două ecuații rezultă:

$$\varepsilon = \Sigma \varphi_i \varepsilon_i + \Delta. \qquad (V, 2-21)$$

În caz de strictă aditivitate a volumelor, Δ poate fi neglijat și ecuația precedentă devine:

$$\varepsilon = \Sigma \varphi_i \varepsilon_i. \qquad (V, 2-22)$$

Ca exemplu de aplicare a ecuațiilor (V, 2—18), (V, 2—21) și (V, 2—22) redăm în tabloul V—5 rezultatele obținute pentru amestecuri de benzen și n-hexan [1]). Așa cum era de așteptat,

TABLOUL V—5

Constantele dielectrice ale amestecurilor de benzen și hexan normal. $T = 25°C$

Fracțiuni molare		d	$\varepsilon_{exp.}$	$\varepsilon_{calc.}$		
C_6H_6	nC_6H_{14}			din (V, 2—18)	din (V, 2—21)	din (V, 2—22)
—	1,00	0,680	1,904	—	—	—
0,25	0,75	0,717	1,981	1,989	1,976	1,976
0,50	0,50	0,751	2,054	2,059	2,054	2,048
0,75	0,25	0,810	2,160	2,161	2,161	2,161
1,00	—	0,875	2,283	—	—	—

ecuația (V, 2—21) duce la rezultatele cele mai concordante cu măsurătorile experimentale.

3. POLARIZAREA DE ORIENTARE. TEORIA LUI DEBYE

Așa cum s-a subliniat mai sus, regularitățile exprimate prin ecuațiile (V, 2—8) — (V, 2—22) sînt valabile numai pentru substanțe formate din molecule nepolare. Ele se caracterizează prin polarizări moleculare reduse și independente de temperatură iar polarizarea moleculară a amestecurilor lor urmează mulțumitor regula aditivității (ecuația (V, 2—13)). Numeroase alte substanțe prezintă proprietăți contrarii: polarizări moleculare mari care depind sensibil de temperatură și se îndepărtează de la regula aditivității pentru amestecuri. Așa se comportă H_2O, NH_3, CH_3Cl, CH_3OH, $CH_3—CO—CH_3$ ... Sînt substanțe ale căror molecule sînt *dipoli permanenți* și aparțin grupurilor de simetrie din tabloul V—1.

Existența moleculelor dipolare în unele substanțe (cum este apa) a fost afirmată încă de la începutul acestui secol [2]), scurt timp după descoperirea electronului, dar fără a reține atenția. Chiar și după 1912, cînd Debye [3]) și-a publicat teoria momentelor de dipol, subiectul nu a stîrnit

[1]) C. J. F. Böttcher, op. cit., p. 204.
[2]) Pentru istoric: J. R. Partington, op. cit. V, p. 363.
[3]) P. Debye, *Phys. Z.*, **13**, 97, 295 (1912).

interes. Abia după 1925 s-a recunoscut importanța studiului dipolilor permanenți pentru determinările de structură moleculară [1]).

Într-un cîmp electric, energia potențială a unui dipol permanent este dată de relația :

$$u = -\mu F \cos \vartheta, \qquad \text{(V, 3—1)}$$

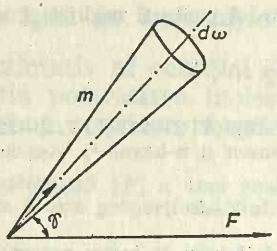


Fig. V—10. — Unghiul solid elementar dω.

în care μ este momentul dipolului, F forța internă a cîmpului, iar ϑ unghiul pe care-l formează dipolul cu direcția cîmpului. În absența cîmpului electric, momentele de dipol, din cauza agitației moleculare, sînt orientate cu egală probabilitate în toate direcțiile spațiului. De aceea numărul moleculelor ale căror dipoli au momentele cuprinse în unghiul solid elementar $d\omega$ este egal cu $A d\omega$, A fiind o constantă care depinde numai de numărul moleculelor considerate : fig. V—10. Sub acțiunea forței electrice F, numărul moleculelor care revin unghiului solid elementar devine, după legea de repartiție a lui Boltzmann

$$A e^{-\frac{u}{kT}} d\omega. \qquad \text{(V, 3—2)}$$

Cum componenta momentului de dipol al unei molecule din $d\omega$, în direcția cîmpului F, este egală cu $\mu \cos \vartheta$, momentul mediu în direcția F este dat, prin definiție, de expresia :

$$\overline{m} = \frac{\int A e^{\frac{\mu F}{kT} \cos \vartheta} \mu \cos \vartheta \, d\omega}{\int A^{\frac{\mu F}{kT} \cos \vartheta} d\omega}, \qquad \text{(V, 3—3)}$$

integrarea fiind extinsă la întregul spațiu.

Pentru efectuarea integralei vom pune :

$$\frac{\mu F}{kT} = x, \quad \cos \vartheta = z.$$

[1]) Dintre lucrările apărute după 1925 : P. Debye, „Polare Molekeln", Leipzig, 1929. P. Debye, H. Sack, „Handbuch der Radiologie", 1934 ; H. Frölich, „Theory of Dielectrics", Oxford, 1958 ; C. J. F. Böttcher, „Theory of Electric Polarisation", Amsterdam—London—New York, 1952.

Cum $d\omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$, iar $\sin\vartheta = -d\cos\vartheta = -dz$ rezultă :

$$\frac{\overline{m}}{\mu} = \frac{\int_{-1}^{+1} e^{xz}\, z\, dz}{\int_{-1}^{+1} e^{xz}\, dz} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} = \operatorname{cotgh} x - \frac{1}{x} = L(x). \qquad (V, 3-4)$$

$L(x)$ este funcţia lui Langevin [1]), dedusă efectuînd calculul momentului magnetic mediu al particulelor dintr-un gaz paramagnetic.

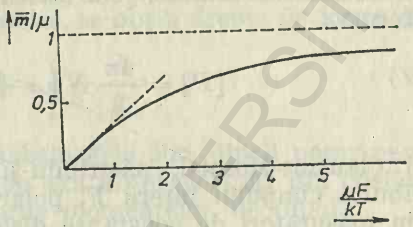


Fig. V—11. — Reprezentarea funcţiei $L\left(\frac{\mu F}{kT}\right)$.

În figura V—11 este reprezentat $\frac{\overline{m}}{\mu}$ în funcţie de $\frac{\mu F}{kT}$. La cîmpuri F mari are loc un fenomen de saturaţie. Momentele electrice μ fiind în general mici, raportul $x = \frac{\mu F}{kT}$ are valoare mică, în condiţiile experimentale curente. Atunci $L(x)$ poate fi înlocuit, în prima aproximaţie, prin expresia simplă [2]) :

$$L(x) = \frac{x}{3}. \qquad (V, 3-5)$$

Momentul mediu de dipol ia astfel valoarea :

$$\overline{m} = \frac{\mu^2}{3kT} F. \qquad (V, 3-6)$$

În cîmpuri electrice suficient de mici momentul mediu de dipol care poate fi observat la o moleculă polară este deci proporţional cu cîmpul şi invers proporţional cu temperatura absolută.

În calculele de mai înainte a fost considerat numai efectul de orientare al dipolilor, moleculele fiind privite, în rest, ca sisteme electrice rigide. În realitate, aşa cum s-a arătat în § V, 2, cîmpul electric induce totodată

[1]) P. Langevin, *J. Phys.*, **4**, 678 (1905) ; *Ann. Chim. et Phys.*, **8**, 70 (1915).
[2]) Apendice VI.

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

un moment electric, egal cu αF care se adună la momentul dat de (V, 3—6). Deci, momentul electric mediu este, în general, dat de expresia :

$$\overline{m} = \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right) F, \qquad \text{(V, 3—7)}$$

în care polarizabilitatea α oglindește fenomenul de deformare a sistemului de sarcini electrice din molecule iar factorul $\frac{\mu^2}{3kT}$ efectul de orientare al dipolilor moleculari.

În urma acestui rezultat, polarizarea moleculară din ecuația (V, 2—9) ia acum forma :

$$[P] = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right). \qquad \text{(V, 3—8)}$$

Legea lui Clausius-Mosotti, păstrîndu-și valabilitatea pentru semnificarea atribuită cîmpului intern F, polarizarea moleculară $[P]$ poate fi dedusă din măsurători de constante dielectrice și densități, cu ajutorul formulei :

$$[P] = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho}. \qquad \text{(V, 3—9)}$$

Ecuațiile (V, 3—8) și (V, 3—9) reflectă fidel două din principalele însușiri care caracterizează polarizarea moleculară a substanțelor ale căror molecule sînt dipoli permanenți : valoare sporită față de polarizarea moleculară a substanțelor nepolare și dependență de temperatură. Ambele efecte se datoresc intervenției termenului $\frac{\mu^2}{kT}$. Abaterea de la aditivitate va fi considerată mai jos.

Din ecuația (V, 3—8) se vede că la substanțele dipolare, polarizarea moleculară trebuie să scadă cu temperatura. Această cerință a teoriei este în acord cu experiența, așa cum rezultă din tabloul V—6 în care sînt redate valorile polarizării moleculare a amoniacului pentru mai multe temperaturi [1]).

TABLOUL V — 6

Variația polarizării moleculare a amoniacului cu temperatura

T°K	$[P]$
292,2	57,57
309,0	55,01
333,0	51,22
387,0	44,99
413,0	42,51
446,0	39,59

În ecuația (V, 3—8) figurează doi termeni :

$$P_I = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \quad P_o = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT}.$$

Primul reprezintă *polarizarea de inducție* P_I care a format obiectul paragrafului precedent, § V, 2 ; al doilea este *polarizarea de orientare* P_o

[1]) M. Jona, *Phys. Z.*, **20**, 14 (1919).

introdusă mai sus. Polarizarea moleculară totală $[P]$ rezultă din însumarea celor doi termeni:

$$[P] = P_I + P_O. \qquad (V, 3-10)$$

La gaze, constanta dielectrică nu diferă mult de unitate și polarizarea moleculară poate fi satisfăcător redată și acum printr-o ecuație identică cu (V, 2—10).

Pe influența temperaturii asupra polarizării moleculare se bazează o metodă de determinare a momentelor de dipol la sisteme gazoase pe care o vom schița în cele ce urmează.

Ecuația (V, 3—8) arată că purtînd într-un sistem de două axe rectangulare, polarizarea moleculară $[P]$ în ordonate și valoarea reciprocă $1/T$ a temperaturii absolute în abscise, se obțin drepte de forma generală:

$$[P] = a + \frac{b}{T}. \qquad (V, 3-10')$$

Dacă moleculele care formează substanțele sînt dipoli permanenți, dreptele obținute sînt înclinate față de axa absciselor, iar din coeficienții lor unghiulari b se pot deduce valorile momentelor de dipol:

$$b = \frac{4\pi}{3}\frac{N}{k}\mu^2, \quad \mu = 0{,}0127\sqrt{b}\cdot 10^{-18} \text{ u.e.s.} \qquad (V, 3-11)$$

Așa se comportă spre exemplu derivații halogenați CH_3Cl, CH_2Cl_2 și $CHCl_3$: fig. V—12.

Pentru substanțele formate din molecule nepolare, cum sînt CH_4, CCl_4, $\mu = 0$ și dreptele obținute sînt paralele cu axa absciselor.

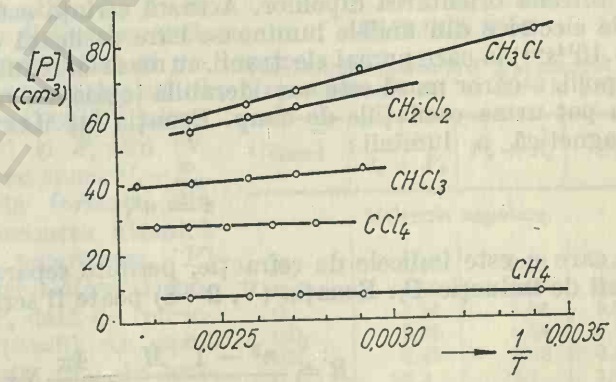


Fig. V—12. — Polarizarea moleculară în funcție de $1/T$.

În ambele cazuri, din ordonata la origine, care se poate obține ușor prin prelungirea dreptelor rezultate, se poate deduce polarizarea de inducție P_I și polarizabilitatea α:

$$a = \frac{4\pi}{3}N\alpha = P_I, \quad \alpha = 3{,}97\, a\cdot 10^{-25} \text{ cm}^3. \qquad (V, 3-12)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Atît a cît și b au dimensiunea unui volum și în sistemul CGS se exprimă în cm^3. Pentru amoniac spre exemplu se găsește $a = 5{,}45$ cm^3 și $b = 15\,250$ cm^3. Din valoarea constantei b rezultă $\mu = 1{,}57 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.; 10^{-18} u.e.s. reprezintă unitatea de moment molecular, denumită Debye. Se însemnează prin D.

Reprezentarea polarizării moleculare $[P]$ în funcție de $1/T$ constituie o metodă de determinare a momentelor moleculare de dipol din măsurători de constante dielectrice și densități. O altă metodă de evaluare a momentelor de dipol va fi descrisă în paragraful următor, în urma introducerii unei noi mărimi, a refracției moleculare.

4. REFRACȚIE MOLECULARĂ. POLARIZARE ELECTRONICĂ. POLARIZARE ATOMICĂ

Dacă s-ar putea evalua separat polarizarea de inducție P_I, ecuațiile (V, 3—8) și (V, 3—10) ne sugerează o metodă de determinare a momentului de dipol fără a urmări efectul temperaturii asupra polarizării moleculare $[P]$. În adevăr, în acest caz:

$$\frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT} = [P] - P_I; \quad \mu = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{([P] - P_I)\, T}. \qquad \text{(V, 4—1)}$$

În ecuația a doua, constanta lui Boltzmann k și cifra lui Avogadro N au fost înlocuite prin valorile lor numerice. Cunoscînd polarizarea de inducție P_I, ar mai fi necesară determinarea polarizării moleculare $[P]$ la o singură temperatură spre a întruni elementele necesare pentru a deduce momentul de dipol. Pentru aceasta ar trebui aplicate cîmpuri electrice capabile să producă separarea parțială a electronilor (polarizare de inducție) fără însă a antrena orientarea dipolilor. Această cerință este îndeplinită de cîmpurile electrice din undele luminoase care oscilează cu frecvențe mari ($\nu \sim 10^{14} s^{-1}$) la care numai electronii, cu masa lor redusă, pot răspunde, pe cînd dipolii, a căror masă este considerabilă (egală cu a moleculei purtătoare), nu pot urma oscilațiile de cîmp. Ecuația lui Maxwell, din teoria electromagnetică a luminii:

$$\varepsilon = n^2, \qquad \text{(V, 4—2)}$$

în care n este indicele de refracție, permite separarea imediată a polarizării de inducție P_I. Ecuația (V, 2—8) poate fi scrisă deci sub forma:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N\alpha. \qquad \text{(V, 4—3)}$$

Mărimea R astfel definită se numește *refracție moleculară* iar expresia (V, 4—3) este *formula lui Lorentz-Lorenz* [1]). Ca și $[P]$ refracția moleculară

[1]) H. A. Lorentz, *Ann. Phys.*, **9**, 641 (1880); L. Lorenz, *Ann. Phys.*, **11**, 70 (1880).

are dimensiunile unui volum şi se exprimă în cm^3. Deoarece indicele de refracţie al gazelor şi vaporilor nu diferă sensibil de unitate, refracţia lor moleculară poate fi simplificată:

$$R = \frac{n^2 - 1}{3} \frac{M}{\rho}. \qquad (V, 4-3')$$

Refracţia moleculară variază uşor cu frecvenţa radiaţiei utilizate. Pentru a elibera ecuaţia (V, 4—3) de această dependenţă şi pentru ca R să reprezinte polarizarea moleculară din (V, 2—8) trebuie extrapolat indicele de refracţie la frecvenţa egală cu zero (lungime de undă infinită). Pentru majoritatea substanţelor formate din molecule nepolare, corecţia de extrapolare este mică, aşa cum reiese, spre exemplu, din tabloul V—7 în care se dă refracţia moleculară a hidrogenului, în funcţie de numărul de unde $\tilde{\nu}$ şi de lungimea de undă λ.

TABLOUL V—7

Refractia moleculară a hidrogenului

$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	24 700	22 300	18 250	16 960	14 900	1 490	0
λ, Å	4 084	4 360	5 462	5 895	6 710	67 095	∞
R, cm^3	2,129	2,120	2,089	2,086	2,072	2,036	2,035

Cu puţine excepţii, refracţia molară limită ($\lambda = 0$), a substanţelor formate din molecule nepolare este ceva mai mică decît polarizarea lor moleculară. Această comportare se datoreşte faptului că pentru radiaţii din vizibil, cîmpul electric oscilînd foarte repede, nucleele atomice din molecule nu-şi pot schimba poziţia. Refracţia moleculară limită reprezintă deci numai polarizarea datorată deplasării electronilor: *polarizarea electronică* P_e. Polarizarea din (V, 2—8) calculată din constante dielectrice obţinute prin metode statice conţine şi *polarizarea atomică* P_a, datorată deplasării nucleelor atomice din moleculă. Polarizarea $[P]$ din (V, 2—8) şi P_I din (V, 3—12) sînt astfel egale cu suma $P_e + P_a$.

Pentru substanţele formate din molecule nepolare, polarizarea atomică se obţine scăzînd din polarizarea $[P]$ dată de legea lui Clausius-Mosotti, polarizarea electronică P_e dată de refracţia moleculară limită ($\lambda = 0$). În cazul combinaţiilor polare este greu de evaluat polarizarea atomică cu exactitatea necesară. În teorie, P_a poate fi obţinută ca diferenţă între a sau P_I din ecuaţia (V, 3—12) şi polarizarea electronică obţinută din refracţia limită.

Aşa cum reiese din tabloul V—8, polarizarea atomică a gazelor are în

TABLOUL V—8

Polarizarea moleculară P_I, atomică P_a şi electronică P_e, în cm^3, la gaze

Gazul	$\frac{P_I}{P_a + P_e}$	$P_e = R_0$	P_a
	Molecule nepolare		
H_2	2,05	2,04	0,00
N_2	4,39	4,39	0,00
O_2	3,96	3,96	0,00
CO_2	7,35	6,54	0,78
CH_4	6,53	6,48	0,1
C_2H_6	26,2	25,1	1,1
C_2H_4	10,7	10,3	0,4
C_2H_2	9,8	8,6	1,2
C_6C_6	26,2	25,1	1,1
	Molecule polare		
HCN	7,77	7,36	0,4
NH_3	6,2	5,5	0,7

general valori mici. Polarizările electronice ale substanțelor trecute în tablou au fost obținute din indicii de refracție la frecvențe optice iar suma $P_e + P_a$ din valorile constantei a, ecuația (V, 3—12), în condițiile unui cîmp electric static.

Recapitulînd concluziile care decurg din considerațiile de mai înainte, putem scrie în general:

$$[P] = P_e + P_a + P_O = P_I + P_O. \qquad (V, 4—4)$$

În cazul substanțelor nepolare $P_O = 0$ și relația precedentă ia forma:

$$[P] = P_e + P_a = P_I. \qquad (V, 4—5)$$

Mărimile P_e, P_a, P_O pot fi exprimate în funcție de polarizabilitățile corespunzătoare prin relațiile:

$$R = P_e = \frac{4\pi}{3} N\alpha_e,\ P_a = \frac{4\pi}{3} N\alpha_a,\ P_O = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT},$$

α_e fiind *polarizabilitatea electronică* iar α_a, *polarizabilitatea atomică*. Celelalte mărimi au semnificările cunoscute.

Pentru aplicarea ecuației (V, 4—1) la gaze și vapori, se poate introduce refracția moleculară în locul polarizării P_I, fără a comite o eroare prea mare. Pentru a obține rezultate mai exacte, refracția moleculară poate fi mărită cu 10%, adaos care reprezintă în medie polarizarea atomică.

Să aplicăm ecuația (V, 4—1) la determinarea momentului de dipol al amoniacului. La temperatura de 292,2 K, polarizarea sa moleculară $[P]$ este egală cu 57,6 cm^3. Utilizînd refracția moleculară din tabloul V—8, putem scrie:

$$\mu = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(57{,}6 - 5{,}5) \times 292{,}2} = 1{,}57 \cdot 10^{-18} \text{ u.e.s.}$$

Utilizînd refracția corectată, egală în valoare cu 6,2 cm^3, ar fi rezultat un moment de $1{,}56 \cdot 10^{-18}$ u.e.s., identic cu cel obținut mai înainte aplicînd ecuația (V, 3—11).

5. MOMENTELE DE DIPOL ALE LICHIDELOR

Ecuațiile (V, 3—10′) și (V, 4—1) nu pot fi aplicate la lichidele polare, în care moleculele fiind prea apropiate, orientarea în cîmpuri electrice a dipolilor corespunzători este atunci limitată prin interacția dintre ei. Dar în soluția *diluată* a unui solvent nepolar este de așteptat ca substanța polară să se comporte asemenea unui gaz deoarece dipolii sînt acum separați prin distanțe mari datorită interpunerii moleculelor nepolare. Rămîne numai interacția dintre moleculele polare și moleculele nepolare ale sol-

ventului de care Debye presupune că se poate ţine seama formal prin introducerea cîmpului intern F şi menţinerea legii lui Clausius-Mosotti.

Pentru aplicarea ecuaţiei (V, 4—1) să considerăm o soluţie binară a unei substanţe polare într-un solvent nepolar şi să presupunem că legea lui Clausius-Mosotti este valabilă pentru toate concentraţiile. Fie x_1 şi x_2 fracţia molară a solventului şi a substanţei dizolvate, iar $[P]_1$, $[P]_2$ polarizările moleculare corespunzătoare. La o temperatură determinată, polarizarea moleculară a amestecului, $[P]$, compunîndu-se aditiv din polarizările moleculare ale componentelor, se poate scrie:

$$[P] = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} = x_1[P]_1 + x_2[P]_2, \qquad \text{(V, 5—1)}$$

în care ε este constanta dielectrică iar M şi d ponderea moleculară şi densitatea amestecului. Potrivit regulii aditivităţii, acestea din urmă sînt date de relaţiile:

$$M = x_1M_1 + x_2M_2, \quad d = x_1d_1 + x_2d_2. \qquad \text{(V, 5—2)}$$

Reprezentînd polarizarea moleculară $[P]$ în funcţie de fracţia molară x_2, se obţin, la temperatură constantă, trei feluri de curbe, reprezentate în figurile V—13, V—14 şi V—15. Curbele dau polarizarea moleculară a amestecurilor binare alcool etilic — benzen, eter etilic — benzen şi nitro-

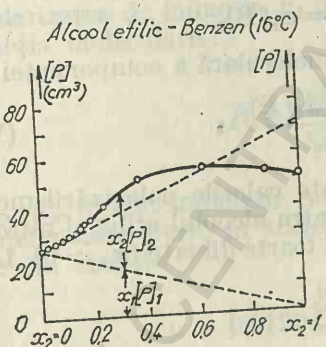


Fig. V—13. — Polarizarea moleculară P în funcţie de fracţia molară x_2.

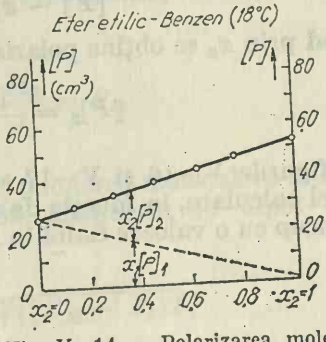


Fig. V—14. — Polarizarea moleculară P în funcţie de fracţia molară x_2.

benzen — benzen. Benzenul este substanţa nepolară. La concentraţii mici ale substanţei polare dizolvate, $[P]$ este în toate cazurile proporţional cu x_2, ceea ce este indicat prin tangentele duse la curbe începînd din originea $x_2 = 0$, $x_1 = 1$. La concentraţii mai ridicate cele trei soluţii se comportă diferit. La prima, curba se încovoaie în sus aşa încît polarizarea moleculară $[P]$ poate fi redată printr-o ecuaţie de forma:

$$[P] = \beta + x_2\gamma + x_2^2\,\delta, \qquad \text{(V, 5—3)}$$

unde coeficientul δ este pozitiv. La a doua soluție, polarizarea moleculară $[P]$ este reprezentată printr-o dreaptă care coincide cu tangenta iar coeficientul δ este nul. În sfîrșit, la soluția a treia, curba reprezentativă se încovoaie în jos și coeficientul δ este negativ.

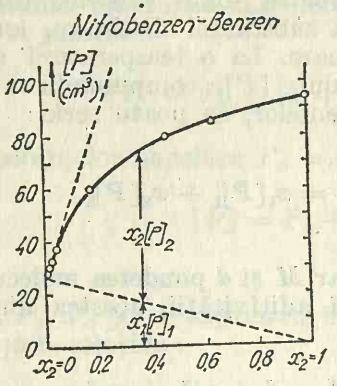


Fig. V—15. — Polarizarea moleculară P în funcție de fracția molară x_2.

Polarizarea moleculară $[P]_1$ a solventului o vom presupune constantă și în soluție valorile sale se așternpe dreptele duse punctat de la origine ($x_1 = 1$, $x_2 = 0$) spre dreapta, pînă la capătul axei absciselor ($x_1 = 0$, $x_2 = 1$). Ordonatele acestor drepte ne dau valorile produselor $x_1[P]_1$. Distanțele dintre curbele $[P]$ și aceste drepte reprezintă produsul $x_2[P]_2$ în funcție de fracția molară x_2;

$$[P] - x_1[P]_1 = x_2[P]_2. \qquad \text{(V, 5—4)}$$

Împărțind prin x_2 se obține polarizarea moleculară a componentei polare:

$$[P]_2 = \frac{[P] - x_1[P]_1}{x_2}. \qquad \text{(V, 5—5)}$$

În figurile V—16 și V—17 sînt date valorile polarizării moleculare $[P]_2$ astfel calculate, în funcție de x_2, pentru alcoolul etilic și nitrobenzen. Curbele încep cu o valoare finită în soluții foarte diluate ($x_2 = 0$). La prima

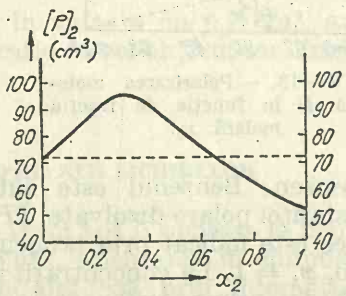


Fig. V—16. — Polarizarea moleculară P a alcoolului în benzen în funcție de fracția molară x_2.

curbă, polarizarea moleculară $[P]_2$ crește mai întîi cu fracția molară x_2, atingînd un maxim după care începe să scadă. În cazul nitrobenzenului, $[P]_2$ scade de la început, cînd x_2 crește. În amestecul eter etilic-benzen,

polarizarea moleculară $[P]_2$ va rămîne constantă. Mersul său cu fracţia molară x_2 nu a mai fost reprezentat. Valoarea limită a polarizării moleculare $[P]_2$ obţinută la diluţia infinită ($x_2 = 0$) reprezintă polarizarea

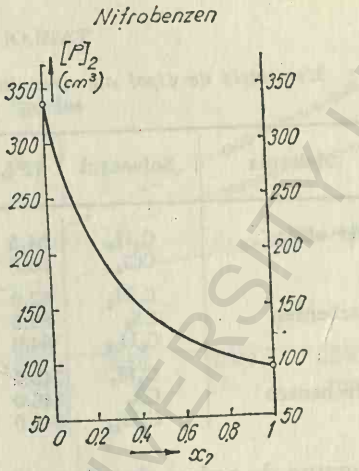


Fig. V—17. — Polarizarea moleculară P_2 a nitrobenzenului în benzen, în funcţie de fracţia molară x_2.

moleculelor libere din substanţa polară, în absenţa interacţiilor dintre ele. Extrapolarea la diluţii infinite ($x_2 = 0$) se poate efectua grafic, după procedeul indicat mai sus, sau prin metode numerice [1]).

Polarizarea de inducţie P_I poate fi identificată, fără eroare sensibilă, cu refracţia moleculară:

$$R = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{d_2} = P_I, \qquad (V, 5—6)$$

unde n_2, M_2, d_2 sînt indicii de refracţie, ponderea moleculară şi densitatea substanţei polare pure, în stare lichidă. Momentul de dipol μ rezultă imediat din ecuaţia:

$$\mu = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{([P]_2 - P_I)T}, \qquad (V, 5—7)$$

identică cu (V, 4—1) valabilă pentru gaze, cu deosebirea că polarizarea moleculară totală $[P]$ este înlocuită acum prin polarizarea moleculară $[P]_2$ a lichidului polar, obţinută din soluţiile sale în lichide nepolare, prin extrapolare la diluţii infinite.

Pentru ca procedeul descris să devină metodă de determinare a momentelor de dipol, trebuie ca rezultatele să fie independente de natura solventului nepolar utilizat la prepararea soluţiilor. În tabloul V—9 sînt date momentele de dipol ale cîtorva molecule, determinate în solvenţi diferiţi. În limita erorilor experimentale, condiţia pusă este îndeplinită.

[1]) Metodele de extrapolare utilizate sînt redate de C. J. F. Böttcher, op.cit., p. 300.

Diferențe mai mari se prezintă între valorile dipolilor obținute prin măsurători o dată în vapori și apoi în soluție. Astfel, pentru vaporii de eter etilic se găsesc momente de dipoi cuprinse între 1,09 și 1,14 Debye, pe cînd în soluții se obțin valorile 1,22 și 1,24 Debye. Diferențele dintre

TABLOUL V — 9

Momentele de dipol ale unor lichide polare, obținute în diferiți solvenți nepolari

Molecula	Solventul	$[P]_2$	P_I	$[P]_2 - P_I$	$\mu \cdot 10^{18}$ u.e.s.
Eter etilic	C_6H_6	54,5	23	31,5	1,22
	CCl_4	56,0		33,0	1,24
Clorbenzen	C_6H_6	82,0		51,0	1,52
	CS_2	82,5	31,0	51,5	1,52
	C_6H_{14}	84,0		53,0	1,53
Nitrobenzen	C_6H_6	348,0		316,0	3,90
	CS_2	346,0	32,0	314,0	3,89
	C_6H_{14}	346,0		314,0	3,89

cele două grupe de valori sînt datorate interacției dintre dipoli și moleculele solventului nepolar, constituind așa-numitul *efect de solvent* privitor la care au fost emise mai multe teorii [1]).

O altă metodă de determinare a momentelor de dipol din lichidele polare constă în a urmări efectul temperaturii asupra polarizării moleculare $[P]_2$ dintr-o soluție în solvent nepolar. În acest scop se determină, pentru mai multe temperaturi, polarizarea moleculară a componentei polare, după procedeul descris mai sus și se extrapolează de fiecare dată la concentrația nulă ($x_2 = 0$). Valorile de extrapolare ale polarizării $[P]_2$ sînt apoi reprezentate în funcție de $1/T$. Așa cum este de așteptat se obțin drepte de forma :

$$[P]_2 = a + \frac{b}{T},$$

ca și pentru gaze și vapori, unde :

$$a = \frac{4\pi}{3} N\alpha\,;\; b = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT}\,;\; \mu = 0{,}0127 \sqrt{b}\; D.$$

În figura V—18 este reprezentată variația polarizării moleculare $[P]_2$ în funcție de $1/T$ pentru $CHCl_3$ C_6H_5Cl și C_2H_5Br în domenii de temperatură în care substanțele rămîn lichide. Din coeficienții unghiulari ai dreptelor rezultate se obțin următoarele momente de dipol : $\mu = 1{,}05$ D pentru $CHCl_3$, $\mu = 1{,}52$ D pentru C_6H_5Cl și $\mu = 1{,}86$ D pentru C_2H_5Br. Ordonatelor la origină le corespund valorile constantelor a : 26,6 cm^3 pentru

[1]) O expunere sistematică a acestor teorii se găsește în J. R. Partington, op.cit., V, p. 390.

$CHCl_3$, 33,2 cm³ pentru C_6H_5Cl și 29,5 cm³ pentru C_2H_5Br. Aceste date sînt apropiate de refracțiile moleculare corespunzătoare ale celor trei substanțe, extrapolate pentru o lungime de undă infinită.

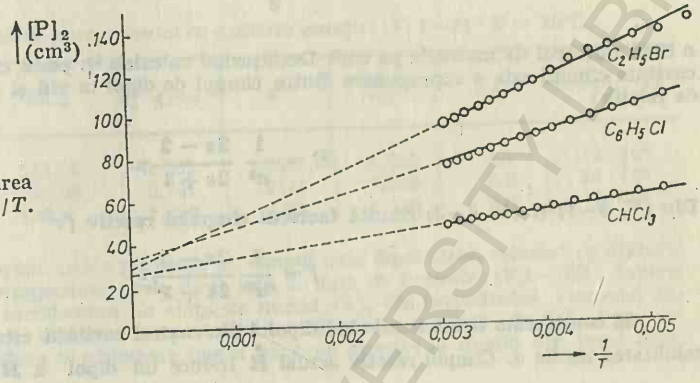


Fig. V—18. — Polarizarea moleculară în funcție de $1/T$.

6. CÎMP REACTIV. TEORIA LUI ONSAGER. MOMENTELE DE DIPOL ÎN LICHIDELE POLARE PURE

La deducerea ecuației lui Debye (V, 3—8) s-a făcut abstracție de influența cîmpului creat de dipoli asupra particulelor înconjurătoare și s-a presupus că asupra lor acționează forța internă F a lui Lorentz. Aceste premise simplificatoare limitează valabilitatea teoriei lui Debye, afectînd mai ales extinderea sa la soluțiile substanțelor polare în lichide nepolare unde influența dipolilor devine considerabilă. Îmbunătățirea teoriei polarizării a fost inițiată de Onsager [1] tocmai prin analiza acestei influențe, teorie pe care o vom schița într-o formă simplificată [2], în cele ce urmează.

Dipolul unei molecule, de moment μ, creează un cîmp neomogen care polarizează particulele înconjurătoare. Această polarizare neomogenă a ambianței dă naștere unui cîmp de dipol. În urma agitației moleculare intensitatea cîmpului suferă fluctuații în decursul timpului dar, din motive de simetrie, valoarea sa medie $\boldsymbol{R}$ va avea aceeași direcție ca și vectorul moment μ iar intensitatea sa va fi proporțională cu μ. Deci:

$$\boldsymbol{R} = f\mu. \qquad (V, 6-1)$$

Cîmpul $\boldsymbol{R}$ este numit *cîmp reactiv* al dipolului iar f, *factor* al cîmpului reactiv.

Un calcul exact al valorii medii a vectorului $\boldsymbol{R}$ poate fi efectuat utilizînd metode din mecanica statistică. Se pot obține însă rezultate acceptabile plecînd de la modele fizice simple [3]. Un asemenea model constă dintr-o cavitate sferică de rază a, practicată într-un

[1] L. Onsager, *J.Am.Chem.Soc.*, **58**, 1486 (1936).

[2] C. J. F. Böttcher, op.cit., p. 63, 174, 191.

[3] C. J. F. Böttcher, op.cit., p. 64, unde este indicată și principala bibliografie.

dielectric continuu de constantă ε. În centrul cavității se plasează un dipol punctiform și nepolarizabil, de moment μ. Raza a este considerată egală cu raza moleculei. Onsager adoptă, în cazul unei singure specii de molecule, ecuația:

$$\frac{4\pi}{3} n a^3 = 1, \qquad \text{(V, 6—2)}$$

n fiind numărul de molecule pe cm^3. Desfășurînd calculele [1]), peste care trecem, rezultă că în cavitate cîmpul este o suprapunere dintre cîmpul de dipol în vid și cîmpul uniform $\boldsymbol{R}$, dat de relația:

$$\boldsymbol{R} = \frac{1}{a^3} \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \mu. \qquad \text{(V, 6—3)}$$

Din (V, 6—1) și (V, 6—3) rezultă factorul cîmpului reactiv f:

$$f = \frac{1}{a^3} \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1}. \qquad \text{(V, 6—4)}$$

Să considerăm acum cazul cînd dipolul din centrul cavității este polarizabil, de polarizabilitatea medie α. Cîmpul reactiv actual $\overset{*}{\boldsymbol{R}}$ induce un dipol $\alpha \overset{*}{\boldsymbol{R}}$ care satisface ecuația:

$$\overset{*}{\boldsymbol{R}} = f(\mu + \alpha \overset{*}{\boldsymbol{R}}), \qquad \text{(V, 6—5)}$$

μ fiind momentul de dipol al moleculei libere. De aici rezultă:

$$\overset{*}{\boldsymbol{R}} = \frac{f}{1 - f\alpha} \mu. \qquad \text{(V, 6—6)}$$

Eliminînd factorul f între (V, 6—4) și (V, 6—6), se obține:

$$\overset{*}{\boldsymbol{R}} = \frac{1}{\dfrac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon - 2} - \dfrac{\alpha}{a^3}} \frac{1}{a^3} \mu. \qquad \text{(V, 6—7)}$$

Pentru a evalua aproximativ intensitatea cîmpului reactiv $\overset{*}{\boldsymbol{R}}$ pentru lichide care conțin un singur fel de particule, vom introduce simplificarea lui Onsager:

$$\frac{\alpha}{a^3} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}, \qquad \text{(V, 6—8)}$$

n_D fiind indicele de refracție pentru raza D a sodiului. Atunci, din ecuațiile (V, 6—7), (V,6—8) și (V, 6—2) rezultă:

$$\overset{*}{\boldsymbol{R}} = \frac{4\pi}{3} n \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + n_D^2} \frac{n_D^2 + 2}{3} \mu, \qquad \text{(V, 6—9)}$$

unde:

$$n = \frac{d}{M} N,$$

d fiind densitatea, M greutatea moleculară, iar N numărul lui Avogadro.

[1]) C.J.F. Böttcher, op. cit., p. 64, unde este indicată și principala bibliografie.

BCUIAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În tabloul V—10 sînt date valorile cîmpului $\overset{*}{R}$, la temperatura obișnuită, pentru cîteva lichide polare pure. Pentru valorile uzuale ale momentului de dipol μ, cuprinse între 0,5 și 5D, intensitatea cîmpului reactiv variază între 10 mii și 100 milioane volți · cm^{-1}.

TABLOUL V—10

$\overset{*}{R}$ pentru cîteva lichide pure, calculat cu ajutorul ecuației (V, 6—9) · $T = 20°C$

Lichidul	M, g	d_4^{20} g.cm^{-3}	ε^{20}	n_D^{20}	μ, D	$\overset{*}{R}$ volți. cm^{-1}
Nitrobenzen	123,11	1,203	35	1,553	4,1	$42 \cdot 10^6$
Acetonă	58,08	0,791	21,4	1,359	3,0	$36 \cdot 10^6$
Cloroform	119,4	1,490	4,82	1,446	1,0	$9 \cdot 10^6$

Este interesant să comparăm aceste rezultate cu cîmpul unui dipol ideal, calculat cu ajutorul legii lui Coulomb și al componentei sale după axa z, dată de formula (V,1—33): tabloul V—11. Rezultă pentru nitrobenzen un cîmp de numai 11% din intensitatea cîmpului orientat după axa unui dipol ideal de moment egal cu 5D, la o distanță de 2 Å. Prin urmare, cîmpul reactiv produce o schimbare foarte mică de direcție la dipolii din jurul dipolului central.

TABLOUL V—11

Intensitatea cîmpului unui ion și a unui dipol la aceeași distanță r

r, Å	$\frac{e}{r^2}$ volți. cm^{-1}	$\frac{2m}{r^3}$ volți. cm^{-1}	
		$m = 5D$	$m = 0{,}5$ D
2	$360 \cdot 10^6$	$375 \cdot 10^6$	$38 \cdot 10^6$
10	$14 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$	$0{,}3 \cdot 10^6$

Dar sub acțiunea cîmpului reactiv crește considerabil momentul de dipol. În adevăr:

$$\overset{*}{\mu} = \mu + \alpha \overset{*}{R}. \qquad \text{(V, 6—10)}$$

Din (V,6—10) și (V, 6—6) rezultă:

$$\overset{*}{\mu} = \frac{\mu}{1 - \frac{\alpha}{a^3} \cdot \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1}}. \qquad \text{(V. 6—11)}$$

Utilizînd din nou aproximația (V, 6—8), se obține:

$$\frac{\overset{*}{\mu}}{\mu} = \frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + n_D^2} \frac{n_D^2 + 2}{3}. \qquad \text{(V, 6—12)}$$

În tabloul V — 12 sînt date valorile raportului $\frac{\overset{*}{\mu}}{\mu}$ calculate cu ajutorul ecuației precedente pentru cîteva lichide polare pure la temperatura ordinară. Creșterea momentului de

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dipol sub acțiunea cîmpului reactiv propriu atinge 20—50%. De observat că prin „momentul de dipol al unei molecule" trebuie înțeles momentul de dipol al moleculei libere. Altfel, el crește considerabil sub acțiunea cîmpului reactiv propriu.

Dacă dipolul nu este înconjurat de molecule de același fel, raportul $\overset{*}{\mu}/\mu$ se schimbă. Pentru exemplificare să considerăm o soluție diluată de nitrobenzen în benzen la temperatura de 20°C. Constanta sa dielectrică diferă puțin de constanta benzenului $\varepsilon = 2{,}28$. Utilizînd datele din tabloul precedent, rezultă că factorul $\frac{2\varepsilon-2}{2\varepsilon+n_D^2}$ din (V, 6—9) descrește de la 0,939 la 0,367, cînd factorul $\frac{2\varepsilon+1}{2\varepsilon+n_D^2}$ scade de la 0,981 la 0,798. Cîmpul reactiv al nitrobenzenului este astfel redus de la 42 milioane volți · cm^{-1} (tabloul V—10) la 16 milioane volți · cm^{-1}, iar creșterea momentului de dipol s-a redus de la 44 la 17%.

TABLOUL V — 12

Creșterea momentului de dipol sub influența cîmpului reactiv. $T = 20°C$.

Lichidul	ε^{20}	n_D^{20}	$\frac{\overset{*}{\mu}}{\mu}$
Nitrobenzen	35	1,553	1,44
Acetonă	21,4	1,359	1,26
Cloroform	4,82	1,446	1,25

În strînsă legătură cu cîmpul reactiv $\overset{*}{\boldsymbol{R}}$ stă *cîmpul director* $\boldsymbol{E}_r$ care, în gaze la presiuni mari și în lichide, înlocuiește forța internă $\boldsymbol{F}$ din ecuația (V, 3—1). Prin definiție, deci :

$$u = -\mu E_r \cos \vartheta. \qquad \text{(V, 6—13)}$$

Numai în gaze rarefiate $\boldsymbol{E}_r$ poate fi egalat cu $\boldsymbol{F}$. Așa cum ușor se poate vedea, după introducerea cîmpului E_r, ecuația (V, 3—6) devine :

$$\mu = \frac{\mu^2}{3kT} E_r, \qquad \text{(V, 6—14)}$$

unde notația m a fost înlocuită prin μ.

Într-un amestec de fluide dense, legătura dintre cele trei mărimi din (V, 3—10) este exprimată prin ecuația :

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E = \Sigma n_i \left[(\alpha_i F_i) + \frac{\mu_i^2}{3kT} (E_r)_i \right], \qquad \text{(V, 6—15)}$$

n_i fiind numărul de molecule pe cm^3, din componenta i a amestecului, α_i polarizabilitatea medie a particulei i, iar μ_i momentul său de dipol.

Cîmpul director este mai slab decît forța internă, diferența fiind cauzată de cîmpul reactiv al dipolului :

$$\mathbf{E}_r = \boldsymbol{F} - \overset{*}{\boldsymbol{R}}. \qquad \text{(V, 6—16)}$$

Deoarece $\overset{*}{\boldsymbol{R}}$ și μ au aceeași direcție, ecuația (V, 6—6) poate fi scrisă sub forma :

$$\overline{\overset{*}{\boldsymbol{R}}} = \frac{f}{1 - f\alpha} \bar{\mu}, \qquad \text{(V, 6—17)}$$

$\overline{\overset{*}{\boldsymbol{R}}}$ și μ reprezentînd valorile medii ale vectorilor. Eliminînd factorul f între (V, 6—14) și (V, 6—17) se obține relația :

$$\overline{\overset{*}{\boldsymbol{R}}} = \frac{\mu \overset{*}{R}}{3kT} E_r. \qquad \text{(V, 6—18)}$$

BCU IAȘI / CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

Din (V, 6—18) și (V, 6—16) rezultă ecuația:

$$\boldsymbol{F} = \frac{3kT + \mu \overset{*}{R}}{3kT} \boldsymbol{E}_r. \qquad \text{(V, 6—19)}$$

Din definiția cîmpului intern $\boldsymbol{F}$ și din relația (V, 6—16) dintre $\boldsymbol{E}_r$ și $\boldsymbol{F}$ rezultă că se poate obține $\boldsymbol{E}_r$ prin următorul proces: se îndepărtează dipolul dintr-o moleculă, fără a-i schimba însă polarizabilitatea. Să presupunem că dielectricul înconjurător se adaptează el însuși la noua situație. Să fixăm distribuția de sarcină în dielectric și să îndepărtăm molecula.

Prin îndepărtarea dipolului a fost anulată contribuția cîmpului reactiv $\overset{*}{\boldsymbol{R}}$ la cîmpul intern $\boldsymbol{F}$, care rămîne astfel egal cu $\boldsymbol{E}_r$. Prin îndepărtarea moleculei, s-a format o „cavitate" în dielectric în jurul căreia mediul dielectric se poate adapta la noua situație fără a pătrunde însă în cavitate. Ca și în calculul cîmpului reactiv vom considera cavitatea de formă sferică. Cîmpul $\boldsymbol{E}_c$ din interiorul său este dat de ecuația [1])

$$\boldsymbol{E}_c = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1} \boldsymbol{E}. \qquad \text{(V, 6—20)}$$

Pentru a obține cîmpul $\boldsymbol{E}_r$, urmează să mai ținem seamă de polarizabilitatea moleculei. Cîmpul $\boldsymbol{E}_r$ creează dipolul $\alpha \boldsymbol{E}_r$ și cîmpul său reactiv este atunci $f\alpha \boldsymbol{E}_r$, f fiind factorul cîmpului $\overset{*}{\boldsymbol{R}}$ dat de ecuația (V, 6—1). Obținem finalmente expresia cîmpului $\boldsymbol{E}_r$:

$$\boldsymbol{E}_r = \boldsymbol{E}_c + f\alpha \boldsymbol{E}_r,$$

de unde:

$$\boldsymbol{E}_r = \frac{1}{1 - \alpha f} \boldsymbol{E}_c. \qquad \text{(V, 6—21)}$$

Din (V, 6—20) și (V, 6—21) rezultă:

$$\boldsymbol{E}_r = \frac{1}{1 - f\alpha} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \boldsymbol{E}. \qquad \text{(V, 6—22)}$$

Într-un amestec, cîmpul director $(\boldsymbol{E}_r)_i$ care acționează asupra particulelor dipoli i, devine:

$$(\boldsymbol{E}_r)_i = \frac{1}{1 - f_i\alpha_i} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \boldsymbol{E}, \qquad \text{(V, 6—23)}$$

unde, potrivit ecuației (V, 6—4):

$$f_i = \frac{1}{a_i^3} \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1}. \qquad \text{(V, 6—24)}$$

Din (V, 6—19) și (V, 6—22) rezultă:

$$\boldsymbol{F} = \frac{3kT + \mu \overset{*}{R}}{3kT} \frac{1}{1 - f\alpha} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \boldsymbol{E}, \qquad \text{(V, 6—25)}$$

[1]) Deducerea ecuației: în Apendice VII.

iar în cazul unui amestec:

$$\boldsymbol{F}_i = \frac{3kT + \mu_i \overset{*}{R}_i}{3kT} \frac{1}{1 - f_i \alpha_i} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \boldsymbol{E}, \qquad \text{(V, 6—26)}$$

factorul f_i fiind dat de (V, 6—24). Ecuațiile (V, 6—25) și (V, 6—26) trebuie să se aplice cu aproximație acceptabilă atît la gazele comprimate cît și la lichide. Ecuația lui Debye se obține din (V, 6—14) și (V, 6—15) identificînd cîmpul director cu cîmpul intern.

Înlocuind în ecuația fundamentală (V, 6—15) expresiile cîmpurilor $\boldsymbol{E}_r$ și $\boldsymbol{F}$ din (V, 6—23) și (V, 6—26) se obține ecuația importantă:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{12\pi\varepsilon} = \Sigma \frac{n_i}{1 - f_i \alpha_i} \left(\alpha_i + \frac{1}{3kT} \frac{\mu_i^2}{1 - f_i \alpha_i} \right), \qquad \text{(V, 6—27)}$$

în care factorul f_i are semnificarea din (V, 6—24). Înainte de a trece la aplicarea acestei din urmă ecuații, o vom folosi pentru a deduce cîteva din formulele lui Onsager.

Mai întîi, pentru componenta i dintr-un amestec, ecuațiile (V, 6—4) și (V, 6—8) iau forma:

$$f_i = \frac{1}{a_i^3} \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1}, \qquad \text{(V, 6—28)}$$

$$\alpha_i = a_i^3 \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}, \qquad \text{(V, 6—29)}$$

mărimile prevăzute cu indicele i referindu-se la componenta considerată. Grație acestor ecuații se poate forma expresia:

$$\frac{1}{1 - f_i} = \frac{n_i^2 + 2}{3} \frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + n_i^2}. \qquad \text{(V, 6—30)}$$

Introducînd-o în ecuația (V, 6—27) rezultă:

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} = \Sigma\, n_i \frac{n_i^2 + 2}{2\varepsilon + n_i^2} \left(\alpha_i + \frac{n_i^2 + 2}{3} \frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + n_i^2} \frac{\mu_i^2}{3kT} \right). \qquad \text{(V, 6—31)}$$

Pentru o substanță polară pură, ecuația devine:

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} = \frac{n^2 + 2}{2\varepsilon + n^2} n'\alpha + \frac{(n^2 + 2)^2 (2\varepsilon + 1)}{(2 + n^2)^2} \frac{n'\mu^2}{9kT}, \qquad \text{(V, 6—32)}$$

în care numărul moleculelor pe cm³ a fost notat cu n' pentru a nu se confunda cu indicele de refracție n. Utilizînd formula lui Lorentz-Lorenz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} n'\alpha,$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ecuaţia (V, 6—32) ia forma :

$$\frac{\varepsilon-1}{4\pi}=\frac{3}{4\pi}\frac{n^2-1}{n^2+2\varepsilon}+\frac{(n^2+2)^2(2\varepsilon+1)}{(n^2+2\varepsilon)^2}\frac{n'\mu^2}{9kT}, \quad \text{(V, 6—33)}$$

de unde :

$$\mu^2=\frac{9kT}{4\pi n'}\frac{(\varepsilon-n^2)(n^2+2\varepsilon)}{\varepsilon(n^2+2)^2} \quad \text{(V, 6—34)}$$

Indicele de refracţie n care figurează în ecuaţiile (V, 6—32)—(V, 6—34) ar urma să fie obţinut prin extrapolare [1]) la o lungime infinită de undă ($\lambda=\infty$), plecînd fie de la lungimi mari de undă, fie de la lungimi de undă din domeniul vizibil. Aceste ecuaţii se dovedesc însă valabile şi pentru indicele n_D corespunzător razei D a sodiului [2]), uşor accesibil măsurătorilor experimentale şi frecvent întîlnit în bibliografia de specialitate.

Pentru a pune în evidenţă limitele teoriei lui Debye, să reluăm ecuaţiile (V, 3—8) şi (V, 3—9) din care rezultă :

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{4\pi}{3}n'\left(\alpha+\frac{\mu^2}{3kT}\right). \quad \text{(V, 6—35)}$$

Este una din formele ecuaţiei lui Debye. Eliminînd polarizabilitatea cu ajutorul formulei lui Lorentz-Lorenz, se poate obţine ecuaţia :

$$\mu^2=\frac{9kT}{4\pi n'}\frac{3(\varepsilon-n^2)}{(\varepsilon+2)(n^2+2)}. \quad \text{(V, 6—36)}$$

Aşa cum s-a menţionat mai înainte, această ecuaţie nu este valabilă pentru lichide polare pure deoarece, la deducerea sa, cîmpul director $\boldsymbol{E}_r$ a fost egalat cu cîmpul intern $\boldsymbol{F}$. Plecînd însă de la corecţia lui Onsager cauzată de cîmpul reactiv, au fost deduse ecuaţiile (V, 6—33) şi (V, 6—34) valabile şi pentru lichidele polare pure. Eucuaţia (V, 6—34) diferă de (V, 6—36) numai prin factorul :

$$\frac{n^2+2\varepsilon}{n^2+2}\frac{\varepsilon+2}{3\varepsilon}. \quad \text{(V, 6—37)}$$

Pentru valori mici ale constantei dielectrice, factorul diferă puţin de unitate. Ecuaţia lui Debye poate fi deci utilizată pentru evaluarea momentelor mici de dipol, din date privind lichidul polar pur. Pentru toluen, spre exemplu, unde $\varepsilon=2{,}37$ şi $n^2=2{,}161$, la $T=25°C$, ecuaţiile (V, 6—34) şi (V, 6—36) duc la acelaşi rezultat : $\mu=0{,}49$ D. În cazul nitrobenzenului

[1]) Metodele de extrapolare vor fi prezentate în Secţiunea a IV-a, în cadrul teoriei dispersiei indicelui de refracţie.

[2]) C. J. F. Böttcher, op.cit., p.325.

însă, pentru care $\varepsilon = 34{,}9$, $n^2 = 2{,}305$, la $T = 25°C$, ecuația (V, 6—34) duce la un moment $\mu = 1{,}8$ D, pe cînd (V, 6—36), la valoarea corectă a momentului, $\mu = 4{,}1$ D.

TABLOUL V—13

Momentul de dipol al nitrobenzenului [1])

$t°$, C	d	ε	n^2	μ, D
5	1,218	36,2	2,337	4,1
10	1,213	35,3	2,329	4,1
20	1,203	33,4	2,313	4,1
30	1,193	31,8	2,298	4,1
90	1,13	24,88	2,205	4,1
110	1,11	22,68	2,173	4,1
130	1,09	20,79	2,143	4,1
150	1,07	19,27	2,114	4,1
170	1,05	18,15	2,085	4,1
200	1,02	15,95	2,043	4,1
210	1,01	15,38	2,030	4,1

Așa cum rezultă din tabloul V—13, momentele de dipol ale nitrobenzenului, obținute cu ajutorul ecuației (V, 6—34) din date privind lichidul pur, se dovedesc independente de temperatură, în întregul domeniu cuprins între punctul de topire (5°C) și punctul de fierbere (211°C). Indicele de refracție n a fost dedus prin extrapolare din domeniul vizibil la o lungime infinită de undă. Deși constanta dielectrică variază de la 36,2 la 15,4, se obține, pentru momentul de dipol μ, o valoare absolut constantă.

Tabloul V—14 permite să se compare valorile momentelor de dipol ale mai multor lichide polare, obținute aplicînd ecuația (V, 6—34), cu valorile obținute prin alte metode (din vapori, din soluții diluate). Au fost utilizați indicii de refracție deduși prin extrapolare de la lungimi de undă din domeniul vizibil.

Valorile găsite prin aplicarea ecuației (V, 6—34) au fost determinate, în majoritatea cazurilor, la mai multe temperaturi.

Concordanța dintre valorile deduse din date privind lichidele polare pure și cele obținute utilizînd alte metode este foarte bună. Metoda bazată pe aplicarea ecuației (V, 6—34) este însă incomparabil mai simplă și mai rapidă.

TABLOUL V—14

Momentul de dipol, din date privind lichidul pur și alte metode: μ, în D, calculat

Lichidul	Din ec. (V, 6—34)	Din date în vapori	Din soluții diluate
Nitrobenzen	4,1	4,2	3,9
Nitrometan	3,7	3,6	3,1
Nitrotoluen	3,9	3,6	3,7
Acetonă	3,1	3,0	2,8
Anilină	1,5	1,5	1,6
Acetonitril	3,6	3,9	3,3
Clorură de metil	1,8	1,8	1,7
Bromură de metil	1,6	1,8	1,7
Iodură de metil	1,3	1,5	1,4
Clorbenzen	1,6	1,7	1,6
Brombenzen	1,4	1,6	1,5

[1]) C. P. Smith, C. S. Hitchcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 4631 (1932). R.J. W. Le Fèvre, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1127 (1938).

BCU IAȘI CENTRALA

Capitolul VI

ALTE METODE DE DETERMINARE A MOMENTELOR DE DIPOL

În capitolul precedent au fost descrise metodele de determinare a momentelor de dipol bazate pe măsurători de constante dielectrice și de indici de refracție. Din valorile constantelor dielectrice și indicilor de refracție, momentele de dipol erau deduse cu ajutorul teoriilor lui Debye și Onsager construite pe temeliile furnizate de ecuația lui Clausius-Mosotti și formula lui Lorentz-Lorenz.

Dar paralel cu metodele menționate, au fost elaborate și alte metode care își aduc o importantă contribuție la evaluarea momentelor de dipol și prin aceasta la cunoașterea structurii moleculelor. Trei din aceste noi metode vor fi schițate în cele ce urmează : măsurarea efectului Stark în spectroscopia de microunde, comportarea razelor moleculare în cîmpuri electrice neomogene și metoda de rezonanță electrică.

Ca și în capitolul precedent, vor fi prezentate numai principiile acestor metode și unele rezultate obținute cu ajutorul lor. Nu vor fi descrise tehnicile experimentale utilizate, a căror prezentare își are locul în tratate și monografii de specialitate [1]).

1. EFECTUL STARK ÎN SPECTROSCOPIA DE MICROUNDE

Metoda de determinare a momentelor de dipol plecînd de la efectul Stark a fost indicată de Debye și Manneback [2]) cu mulți ani în urmă dar aplicarea sa este relativ recentă și corespunde dezvoltării spectroscopiei de microunde. Primele măsurători de efect Stark au fost efectuate de Dakin, Good și Coles [3]), urmărind despicarea liniilor de rotație ale oxisulfurii de carbon COS. Studiul complet al fenomenului implică cunoașterea structurii nivelelor de energie ale moleculelor, de care ne vom ocupa

---

[1]) Dintre acestea menționăm : C. Townes, A. Schowlow, „Microwaves Spectroscopy", New York, 1955.
N. F. Ramsey, „Molecular Beams", Oxvford, 1956 ; H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, „Physical Chemistry", IV, op. cit., p. 709, capitolul redactat de C. R. Mueller.

[2]) P. Debye, C. Manneback, Nature, **119**, 83 (1927).

[3]) T. W. Dakin, W. E. Good, D. K. Coles, *Phys. Rev.*, **70**, 560 (1946).

mai tîrziu. Aici vom considera cazul simplu al moleculelor liniare în stare gazoasă. Acestea pot fi asimilate cu rotatorul rigid, a cărui energie este dată de relația [1]):

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \qquad \text{(VI, 1—1)}$$

unde I este momentul de inerție al moleculei iar prin J, s-a notat acum numărul cuantic de rotație. Acesta poate lua valorile întregi 0, 1, 2 ... În funcție de momentul unghiular M, energia poate fi exprimată prin relația :

$$E = \frac{M^2}{2I}. \qquad \text{(VI, 1—2)}$$

Din aceste relații rezultă :

$$M = \sqrt{J(J+1)}\,\frac{h}{2\pi}. \qquad \text{(VI, 1—3)}$$

În prezența unui cîmp magnetic, numărul cuantic magnetic M_J va avea valorile

$$J,\ J-1,\ \ldots,\ 0,\ 1,\ \ldots,\ -J.$$

În absența cîmpului electric sau magnetic nivelul J este degenerat, gradul său de degenerare fiind $(2J+1)$. La aplicarea cîmpului electric degenerarea este parțial eliminată și $J+1$ din nivele au energii diferite, corespunzător la $2J+1$ orientări ale momentului unghiular în raport cu direcția cîmpului electric. Tranziția $J+1 \leftarrow J$ care în absența cîmpului electric este o linie, este acum despicată într-un număr de componente. Setul de nivele de energie din cîmpul electric este caracterizat printr-un număr cuantic M_J care ia valorile

$$0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ J.$$

Există astfel $J+1$ valori ale numărului cuantic M_J, ale cărui nivele, cu excepția $M_J = 0$, sînt dublu degenerate.

În figura VI—1 este reprezentată legătura dintre vectorii $\boldsymbol{M}$ și componenta sa $\boldsymbol{M_J}$ pentru o moleculă biatomică AB. Vectorul care reprezintă momentul unghiular $\boldsymbol{M}$ este perpendicular pe legătura chimică, în centrul de masă, în jurul căruia molecula rotește, iar vectorul execută o mișcare de precesie în raport cu cîmpul electric $\boldsymbol{F}$ aplicat. Componenta sa $\boldsymbol{M_J}$ în direcția cîmpului, este $M_J \frac{h}{2\pi}$.

Tranzițiile permise depind de relativa orientare a cîmpului electric aplicat și a cîmpului electric din radiația de microunde. Dacă cele două

[1]) Vol. I, 1, p. 292.

cîmpuri sînt paralele, regula de selecţie este $M_J = 0$, iar dacă sînt perpendiculare, $M_J = \pm 1$.

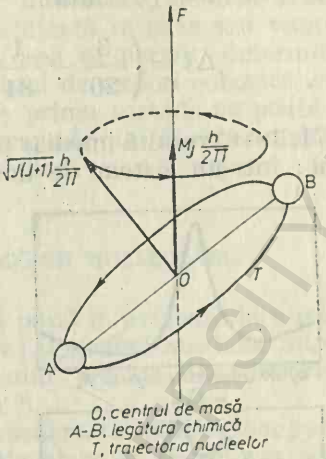


Fig. VI—1. — Diagrama vectorilor pentru rotaţia moleculelor biatomice.

Energia de rotaţie a unei molecule liniare care se află într-un cîmp electric paralel cu vectorul electric polarizat din radiaţia de microundă este dată de relaţiile :

$$E_{MJ} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) - \frac{1}{2}\frac{8\pi^2 I}{h^2}\mu^2\left[\frac{3M_J^2 - J(J+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}\right]F^2 \quad J \neq 0, \tag{VI,1—4}$$

$$E_{MJ} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) - \frac{1}{2}\frac{8\pi^2 I}{3h^2}\mu^2 F^2 \qquad J = 0,$$

în care F este intensitatea cîmpului electric static iar μ momentul de dipol al moleculei. Cînd $F = 0$, energia E_{MJ}, se reduce la energia rotatorului rigid. Termenul al doilea din ecuaţiile (VI, 1—4) reprezintă *efectul Stark de ordinul al doilea.*

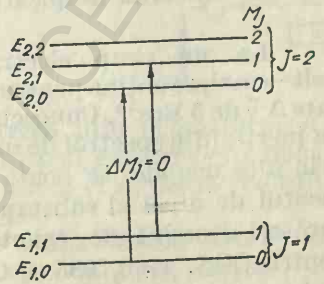


Fig. VI—2. — Efectul Stark la molecula COS.

Pentru a degaja principiul metodei vom considera tranziţiile obţinute la studiul oxisulfurii de carbon COS, reprezentate în figura VI—2. Diferenţa de energie dintre cele două tranziţii este :

$$(E_{2,1} - E_{1,1}) - (E_{2,0} - E_{1,0}) = h\Delta\tilde{\nu}, \tag{VI, 1—5}$$

$\Delta\tilde{\nu}$ fiind despicarea exprimată în număr de unde. Introducînd valorile numerelor cuantice corespunzătoare în (VI, 1—4) și înlocuind apoi valorile energiei în (VI, 1—5) rezultă:

$$\Delta\tilde{\nu} = \left(\frac{3}{20} - \frac{1}{84}\right)\frac{8\pi^2 I}{h^3}\mu^2 F^2. \qquad \text{(VI, 1—6)}$$

Din ecuația (VI, 1—6) rezultă imediat procedeul de determinare a momentului de dipol: într-un sistem de două axe rectangulare se reprezintă

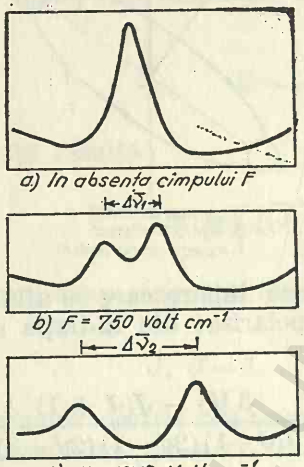


Fig. VI—3. — Absorbție de microunde a moleculei COS.

$\Delta\tilde{\nu}$ în funcție de pătratul cîmpului electric F^2; din coeficientul unghiular al dreptei obținute se calculează μ.

Despicarea $\Delta\tilde{\nu}$ se determină din absorbția radiației de microunde. În figura VI—3 sînt date pentru concretizare curbele de absorbție pentru tranziția $J_2 \leftarrow J_1$ obținute la studiul oxisulfurii de carbon. În absența cîmpului electric, linia de rotație se află la 24 320 Mcs^{-1}. Aplicînd cîmpuri electrice de 750 și 1 070 volt · cm^{-1} rezultă despicările arătate în figură.

TABLOUL VI—1

Momentele de dipol ale cîtorva substanțe polare

Substanța	μ, în D	
	din efectul Stark	din constante dielectrice
HCN	2,96	2,93
N_2O	0,166	0,17
H_2O	1,85	1,84
CH_3Br	1,80	1,79
SO_2	1,59	1,61
NH_3	1,47	1,47
$(CH_3)_2O$	1,88	1,89

La un cîmp electric de 1 070 volt · cm^{-1}, se obține pentru COS o despicare $\Delta\tilde{\nu}$ de 5 Mcs^{-1}. Cunoscînd momentul de inerție (din spectrul de microunde sau prin alte metode) se poate calcula momentul de dipol al substanței. Din măsurători deosebit de exacte a rezultat pentru COS, $\mu = 0{,}7085 \pm 0{,}004$ D, care a devenit valoare de referință.

Pentru comparație, în tabloul VI—1 sînt date momentele de dipol ale cîtorva substanțe polare, obținute atît prin metoda spectroscopiei de micro-

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

unde (efectul Stark) cît și prin metoda constantelor dielectrice[1]). Concordanța dintre cele două serii de valori nu lasă nimic de dorit.

Față de metoda constantelor dielectrice, metoda absorbției microundelor are avantajul că poate fi aplicată în gaze sau vapori la presiuni foarte mici, în jurul a 10^{-3} mm Hg, ceea ce permite determinarea momentelor de dipol la substanțe cu tensiuni de vapori coborîte, cum sînt lichidele ionice (sărurile topite), la care prima metodă nu poate da rezultate. De asemenea, prin tehnica de microunde pot fi determinate micile diferențe dintre dipolii speciilor izotopice.

2. METODA RAZELOR MOLECULARE

Wrede [2]) a reușit cel dintîi să pună în evidență lărgirea unui fascicul de raze moleculare formate dintr-o halogenură alcalină, într-un cîmp electric neomogen. Utilizarea procedeului pentru determinarea momentelor de dipol a inițiat-o însă Estermann [3]).

În figura VI—4 sînt redate schematic părțile componente esențiale dintr-o instalație pentru raze moleculare și traiectoria acestora. Piesele A, B creează cîmpurile electrice neomogene. Cîmpul omogen produs de C va fi considerat în cadrul prezentării metodei de rezonanță electrică.

În absența oricărui cîmp electric, moleculele care pornesc din sursa S parcurg în linie dreaptă camera aparatului și ajung la detectorul D. În cameră este menținută o presiune suficient de mică (10^{-5} — 10^{-7} mm Hg) pentru ca moleculele să poată străbate întreaga lungime a aparatului fără a se ciocni între ele. Sub acțiunea cîmpului electric A, moleculele care posedă un moment electric sînt deviate, așa cum se vede în figură și nu ar

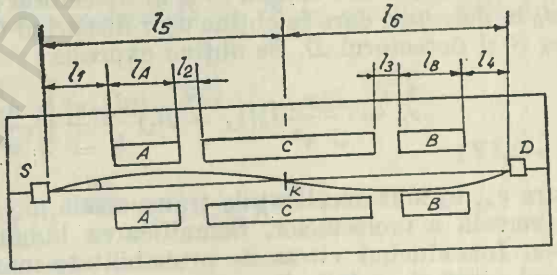


Fig. VI—4. — Schema instalației pentru raze moleculare.

mai putea trece prin colimatorul K pentru a ajunge la detector. Dar cîmpul B, al cărui gradient este opus gradientului din A, are intensitatea astfel calculată ca el să poată refocaliza, pe detectorul D, fasciculul deviat de cîmpul A.

Într-un cîmp electric exterior E, energia potențială W a unei molecule polare este dată de relația

$$W = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{E} = -\mu_{ef} E, \qquad \text{(VI, 2—1)}$$

[1]) S. Walker, H. Straw, „Spectroscopy", I, New York, 1962, p. 145.
[2]) E. Wrede, Z. *Phykik*, *44*, 261 (1927).
[3]) L. Estermann, M. Wohlwill, Z. *phys. Chem.* B. 20, 195 (1933).

în care μ este momentul dipolului molecular, presupus independent de intensitatea cîmpului iar μ_{ef}, proiecția momentului pe direcția cîmpului E. Din (VI, 2—1) rezultă :

$$\mu_{ef.} = -\frac{\partial W}{\partial E}. \qquad \text{(VI, 2—2)}$$

Pe de altă parte, forța F care acționează asupra moleculei fiind :

$$F = -\operatorname{grad} W = -\frac{\partial W}{\partial E}\operatorname{grad} E, \qquad \text{(VI, 2—3)}$$

se obține relația :

$$F = \mu_{ef} \cdot \operatorname{grad} E.$$

Acest rezultat arată că moleculele a căror energie potențială depinde de un cîmp electric exterior pot fi deviate și accelerate în cîmpuri electrice neomogene, deoarece asupra lor acționează forțe F. Accelerația corespunzătoare a este dată de relația :

$$a = \frac{F}{m} = \frac{\mu_{ef}}{m}\frac{\partial E}{\partial z}, \qquad \text{(VI, 2—4)}$$

m fiind masa particulei, iar axa z, direcția gradientului cîmpului E.

Deviația fasciculului de raze poate fi calculată în orice punct de pe traiectoria sa : la intrarea și ieșirea din cîmpul A, în colimatorul K, la intrarea și ieșirea din cîmpul B și la detectorul D. Importantă este deviația s_D la detector, care se obține ușor urmărind mișcarea moleculei [1]) între sursa S și detectorul D. Se obține expresia :

$$s_D = \frac{1}{2}\frac{a_A}{v^2} l_A(l_A + 2l_1)\frac{l_6}{l_5} + \frac{1}{2}\frac{a_B}{v^2} l_B(l_B + 2l_4), \qquad \text{(VI, 2—5)}$$

în care a_A, a_B sînt accelerațiile transversale în regiunile A, B iar v viteza transversală a moleculelor. Semnificarea lungimilor l rezultă din figura VI—4. Introducînd viteza de probabilitate maximă α a moleculelor din fascicul, dată de relația [2]) :

$$\alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m}},$$

se obține deviația la detector, s_α :

$$s_\alpha = \frac{a_A m}{4kT} l_A(l_A + 2l_1)\frac{l_6}{l_5} + \frac{a_B m}{4kT} l_B(l_B + 2l_4), \qquad \text{(VI, 2—6)}$$

---

[1]) N. F. Ramsey, op.cit., p. 90.
[2]) Deducerea legii de distribuție : vol. II, 1, § I, 9.

unde k reprezintă constanta lui Boltzmann, iar T temperatura absolută. Înlocuind accelerația prin expresia sa din (VI, 2—4) rezultă :

$$s_\alpha = \frac{\mu_{ef\cdot A}}{4kT}\left(\frac{\partial E}{\partial z}\right)_A l_A(l_A+2l_1)\frac{l_6}{l_5} + \frac{\mu_{ef\cdot B}}{4kT}\left(\frac{\partial E}{\partial z}\right)_B l_B(l_B+2l_4). \quad \text{(VI, 2—7)}$$

Deviațiile sînt în general mici : $10^{-2} - 10^{-1}$ mm.

Dacă toate moleculele din fascicul s-ar găsi în aceeași stare, fasciculul și-ar păstra și în urma deviației profilul său inițial, care doar s-ar proiecta lateral la o distanță egală cu devierea s calculată mai înainte. În realitate, datorită unei distribuții caracteristice a vitezelor între molecule [1]), are loc o lărgire a fasciculului și intensitatea $I(s)$, la o distanță s de la poziția s_0 de impact pe detector în absența cîmpului electric, este o funcție de diferența $s-s_0$ care constituie deviația propriu-zisă și care este dată de relația :

$$s - s_0 = \frac{\alpha^2}{v^2} s_\alpha. \quad \text{(VI, 2—8)}$$

Intensitatea $I(v)$ în funcție de distribuția vitezelor moleculelor [1]) este dată de expresia :

$$I(v)\,dv = \frac{2I_0}{\alpha^4} v^3 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}\,dv, \quad \text{(VI, 2—9)}$$

în care I_0 este intensitatea totală a fasciculului. Plecînd de la aceste din urmă ecuații se poate deduce, prin calcule laborioase [2]), peste care trecem, expresia intensității $I(s)$ pentru moleculele cu viteza cea mai probabilă :

$$I(s) = I_{00}\,\Sigma\, w_i \frac{1}{(d-p)}\Big[(s+d)\,e^{-\frac{|s_\alpha|}{s+d}} + |s-d|\,e^{-\frac{|s_\alpha|}{|s-d|}} - \quad \text{(VI, 2—10)}$$

$$-(s+p)\,e^{-\frac{|s_\alpha|}{|s+p|}} - |s-p|\,e^{\frac{|s_\alpha|}{|s-p|}}\Big].$$

Ecuația este valabilă pentru un profil inițial trapezoidal al fasciculului, în care baza mică a trapezului este $2p$ iar baza mare $2d$; I_{00} reprezintă intensitatea la extremitățile bazei mici a profilului ; w_i este ponderea statistică a stărilor pentru care s_α este pozitiv ; valoarea sa este nulă pentru stări pentru care s_α este negativ.

În figura VI—5 este dată intensitatea calculată $I\left(\frac{s}{s_{\alpha_0}}\right)$ a unui fascicul deviat într-un cîmp electric, pentru un rotator liniar, la tempera-

[1]) Deducerea legii de distribuție : vol. II, 1, § I, 6.
[2]) N. F. Ramsey, op. cit., p. 94.

tură ridicată, în funcție de raportul $\frac{s}{s_{\alpha_0}}$, indicele zero raportîndu-se la poziția fasciculului nedeviat. Curba este normalizată, potrivit condiției :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I \, \mathrm{d}\left(\frac{s}{s_{\alpha_0}}\right) = 1. \qquad \text{(VI, 2—11)}$$

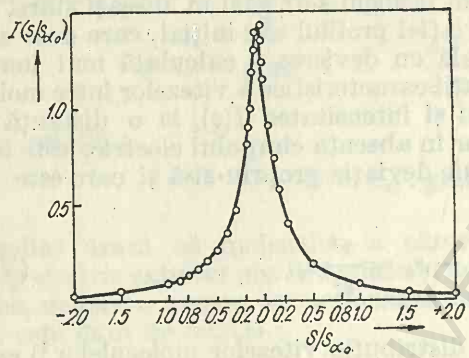


Fig. VI—5. — Distribuția intensităților (calculată) într-un fascicul deflectat electric, pentru un rotator liniar. Curba normalizată : $\int_{-\infty}^{+\infty} I \, \mathrm{d}\left(\frac{s}{s_{\alpha 0}}\right)$.

Ecuațiile (VI, 2—7) și (VI, 2—10) stau la baza tehnicilor experimentale de determinare a momentelor de dipol prin metoda razelor moleculare. Astfel, urmărind diminuarea intensității în poziția s_0, în funcție de intensitatea cîmpului electric sau combinînd acest procedeu cu studiul formei fasciculului după deviere, au fost determinate momentele de dipol ale halogenurilor alcaline [1]). Menționăm următoarele rezultate : pentru KCl, $\mu = 8{,}0$ D, KBr, $\mu = 9{,}06$ D, KI, $\mu = 9{,}24$ D și CsI, $\mu = 10{,}2$ D.

După 1960, studii de deviații în cîmpuri neomogene au fost efectuate la halogenuri ale metalelor alcalino-pămîntoase [2]), despre care se credea că nu au moment de dipol. În realitate, multe dintre aceste molecule au momente de dipol considerabile : BaF_2, $BaCl_2$, SrF_2.

Metoda fasciculelor moleculare își găsește aplicare la determinarea momentelor de dipol ale moleculelor unor substanțe cu tensiuni de vapori mici, la care constantele dielectrice nu pot fi măsurate cu exactitate : săruri anorganice în stare solidă sau lichidă. Pentru vaporizare, ele sînt încălzite în cuptoare adecvate, la *temperaturi* suficient de *ridicate* pentru a se ajunge la tensiuni de vapori accesibile metodei. Importanța metodei este însă limitată prin sensibilitatea redusă a procedeelor de detecție, la care se adaugă suprapunerea peste deviația datorată dipolilor permanenți a unui supliment provenit de la momentul indus de cîmpul electric aplicat. Aceste dezavantaje sînt eliminate în metoda de rezonanță electrică care va fi schițată în cele ce urmează.

---

[1]) Bibliografia este indicată de Ramsay, op.cit., p. 298.
[2]) L. Wharton, R. Berg, W. Klemperer, *J.Chem. Phys.*, 39, 2023 (1963).

3. METODA DE REZONANȚĂ ELECTRICĂ

Pentru aplicarea metodei de rezonanță electrică, între cîmpurile A, B din figura VI—4 se intercalează cîmpul omogen C peste care se suprapune un cîmp de radiofrecvență. Cînd cîmpul este la frecvența de rezonanță, are loc o reducere a intensității fasciculului. Energia rotațională totală a moleculei este dată de prima din ecuațiile (VI, 1—4): Punînd:

$$\chi = \frac{1}{2}\frac{8\pi^2 I}{h^2}\mu^2\left[\frac{J(J+1)-3M_J^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}\right], \qquad \text{(VI, 3—1)}$$

rezultă:

$$E_{J,M_J} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+2) + \chi F^2. \qquad \text{(VI, 3—2)}$$

Atunci, $\mu^2 I$ poate fi obținut din tranziții la J constant iar I din ecuația (VI, 3—2), notînd comportarea nivelelor de energie în funcție de intensitatea cîmpului F.

Primele măsurători de rezonanță electrică în raze moleculare au fost efectuate de Hughes[1]) la CsF, studiind următoarele tranziții (J, M_J): (1,0)—(1,±1) și (2, ±1)—(2,±2). În figura VI—6 se poate vedea o rezonanță tipică.

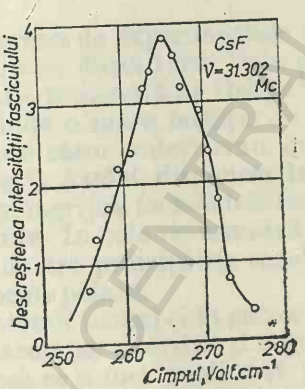


Fig. VI—6. — Scăderea intensității unui fascicul molecular de CsF, în funcție de cîmpul omogen, la frecvență dată.

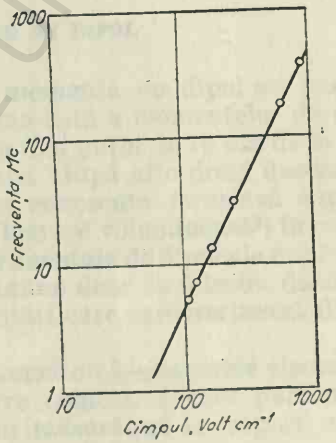


Fig. VI—7. — Frecvența în funcție de cîmp, pentru tranziția (1,0)→(1) la CsF.

Dependența frecvenței de rezonanță de intensitatea cîmpului electric omogen este dată în figura VI—7, exprimată în coordonate logaritmice, pentru tranziția (1,0)—(1,±1).

---

[1]) H. K. Hughes, *Phys. Rev.*, **72**, 614 (1947).

TABLOUL VI—2

Date moleculare obținute din măsurători de rezonanță electrică

Molecula	B_e, Mc	R, Å	μ, D	Molecula	B_e, Mc	R, Å	μ, D
$Cs^{133}F^{19}$	5 550	2,34	7,88	$K^{39}Br^{79}$	2 435	2,8207	10,5
$K^{39}F^{19}$	6 080	2,55	7,33	$K^{39}Br^{81}$	2 415	2,8207	10,5
$K^{39}Cl^{35}$	3 856,4	2,6666	10,4	$Rb^{85}Cl^{35}$	2 627,4	2,7867	—
$K^{39}Cl^{37}$	3 746,6	2,6666	10,4	$TlCl^{35}$	2 620,1	2,541	4,444
$K^{41}Cl^{35}$	3 767,4	2,8666	10,4				

În tabloul VI—2 sînt redate cîteva din rezultatele obținute prin metode de rezonanță electrică[1]). În coloana a doua, B_e reprezintă expresia $\frac{h}{8\pi^2 cI}$ iar R din a treia coloană dă distanța internucleară. Momentele de dipol ale halogenurilor alcaline au valori considerabile, fără a atinge încă valoarea produsului eR_e ($e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ u.e.s.) proprie legăturii ionice.

[1]) Indicații bibliografice: N. F. Ramsey, op.cit., p. 303; H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, op.cit., p. 725. Capitolul redactat de C. R. Mueller.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul VII

MOMENTE DE DIPOL ŞI STRUCTURĂ MOLECULARĂ

Studiul proprietăţilor electrice ale moleculelor s-a dezvoltat în două direcţii principale: determinarea momentelor de dipol şi aplicarea rezultatelor obţinute, în vederea rezolvării unor probleme de structură moleculară. Această ordine va fi urmată şi în acest capitol, pe care-l vom încheia cu o privire asupra influenţei rotaţiei moleculelor asupra momentelor de dipol.

1. MOMENTE DE DIPOL

Măsurătorile experimentale de momente de dipol au luat un mare avînt, mai ales după 1920. Deja prima listă a momentelor de dipol precis determinate, întocmită de Debye [1]) la mai puţin de 10 ani de la data amintită, cuprinde o mare bogăţie de date. După alte două decenii, numărul dipolilor ale căror valori erau exact cunoscute formează cuprinsul unei cărţi întregi [2]). Astăzi, dispunem de o lucrare voluminoasă [3]) în care sînt consemnate cu îngrijire momentele experimentale de dipol ale unui mare număr de substanţe. În cele ce urmează rămîne doar să folosim datele existente pentru a ilustra principalele regularităţi care caracterizează dipolii diferitelor molecule polare.

În atomii neutri şi în gazele monoatomice, centrele electrice de greutate ale sarcinilor pozitive şi negative coincid. Aceste particule sînt nepolare, ceea ce a fost confirmat prin măsurători la vaporii unor metale (cum sînt sodiul, potasiul) şi la gazele rare.

Aşa cum s-a arătat în § V, 1, moleculele care dispun de anumite elemente de simetrie sînt nepolare. Astfel, moleculele care au un centru de simetrie au o structură nepolară: centrele electrice de greutate ale sarcinilor pozitive şi negative coincid.

---

[1]) P. Debye, „Polare Molekeln", Leipzig, 1929, p. 191.
[2]) L. G. Wasson, „Tables of Electric Dipole Moments", Cambridge (Mass.), 1948.
[3]) A. L. Mc. Clellan, „Tables of Experimental Dipole Moments", San Francisco and London, 1963.

Cînd molecula are o axă de simetrie, centrele electrice de greutate se află pe această axă iar dipolul este un vector orientat de-a lungul axei. Moleculele care au mai mult decît o singură axă de simetrie, sînt nepolare.

Dacă o moleculă are un plan de simetrie, centrele electrice de greutate sînt localizate în acest plan. În consecință, molecula este nepolară dacă are trei plane de simetrie sau o combinație dintr-un plan de simetrie și o axă de simetrie în afara acestui plan.

Trecînd la analiza concretă a diferitelor formații moleculare, începem cu *moleculele biatomice.* Avînd centru și mai multe axe de simetrie, moleculele biatomice ale unui singur element au un moment de dipol nul: sînt nepolare. În perfect acord cu măsurătorile experimentale, gazele H_2, N_2, O_2, Cl_2, Br_2 și I_2 au momente de dipol egale cu zero.

Moleculele biatomice formate din atomi diferiți sînt totdeauna polare. Momentele de dipol ale cîtorva astfel de molecule sînt date în tabloul VII—1.

TABLOUL VII — 1

Momente de dipol și proporția de legătură ionică

Molecula	R, Å	μ, D	$100\frac{\mu}{eR}$	Molecula	R, Å	μ, D	$100\frac{\mu}{eR}$
NaCl*	2,35	8,5	74,5	HF	0,92	1,82	41,2
KCl	2,67	10,4	81,2	HCl	1,27	1,07	17,6
KBr	2,82	10,5	79,1	HBr	1,41	0,788	11,6
RbBr*	2,92	10,0	71,3	HI	1,61	0,382	4,9
CsF	2,34	7,9	69,9	ClI*	2,32	0,65	5,8
CsCl	2,93	10,46	74,4	BrI*	2,47	1,21	10,2
CsI*	3,24	10,20	65,6	CO	1,43	0,1	1,6
TlCl	2,54	4,44	39,3				

Distanțele internucleare ale halogenurilor alcaline stelate au fost obținute însumînd așa-numitele *raze atomice de bază*[1]) iar ale moleculelor ClI și BrI, prin însumarea razelor covalente[2]). Celelalte distanțe au fost luate din tabloul VI—2 și din alte surse[3]). Raportul $100\frac{\mu}{eR}$, din ultima coloană, reprezintă aproximativ procentul caracterului ionic din legătura chimică dintre cei doi atomi care constituie combinația binară. Așa cum rezultă din datele consemnate în tablou, nici chiar în combinațiile tipic heteropolare, raportul $100\frac{\mu}{eR}$ nu depășește 80 procente, deși ar fi de așteptat ca el să se apropie de 100 adică momentul μ să fie egal cu eR. Diferența dintre eR și μ poate fi atribuită aici faptului că ionii constituenți se polarizează reciproc inducînd momente orientate în direcții opuse momentelor primare de dipol.

---

[1]) C. A. Coulson, „Valence", Oxford, 1959, p. 270.
[2]) Vol. I, p. 212.
[3]) Vol. I, 1, p. 401; C. J. Böttcher, op.cit., p. 331.

În hidracizii HF, HCl, HBr şi HI, distanţa R este mai mică decît raza halogenului corespunzător : protonul pătrunde în stratul electronic al ionului negativ. Este astfel de aşteptat ca acesta din urmă să sufere o polarizare puternică, în urma căreia momentul μ ia valori cu mult mai mici decît produsul eR.

În moleculele ClI şi BrI, caracterul ionic al legăturii este foarte redus iar în CO, legătura poate fi considerată în întregime covalentă.

Moleculele triatomice de forma A—B—A pot fi liniare sau triunghiulare. Avînd un centru de simetrie, moleculele liniare sînt nepolare, spre deosebire de moleculele triunghiulare care au moment de dipol. Măsurarea momentului de dipol devine în acest caz metodă de determinare a structurii moleculare.

Astfel, CO_2 şi CS_2 au un moment de dipol nul : CO_2 şi CS_2 sînt molecule liniare. Moleculele H_2O, H_2S, SO_2 au momente de dipol egale respectiv cu 1,82, 1,0 şi 1,6 D : ele au o structură triunghiulară.

Moleculele triatomice de forma A—B—C sînt polare, fie că sînt liniare ori triunghiulare. De aceea, cunoaşterea momentului de dipol nu poate aduce o contribuţie decisivă la determinarea structurii moleculare. Din această grupă, COS are un moment de dipol egal cu 0,74 D iar HCN, de 2,6 D.

Combinaţiile de forma AB_3 au molecule plane sau piramidale. Dacă atomul A este pronunţat polarizabil, structura probabilă este piramidală şi molecula este polară. Structura simetrică plană are un moment de dipol nul.

Concludente sînt numai măsurătorile de dipol în gaze deoarece în soluţii, molecula substanţelor disolvite poate forma asociaţii cu moleculele solventului, modificîndu-se astfel polaritatea primară a moleculelor.

Experienţa arată că BF_3 şi BCl_3 sînt molecule nepolare, cu structură plană. Momentele de dipol ale cîtorva molecule piramidale sînt date în tabloul VII—2. Valorile din tablou au fost determinate numai prin măsurători în gaze. De remarcat că momentul de dipol al amoniacului este mai mic decît al apei. De aici urmează că în amoniac coeziunea dintre molecule este mai mică şi deci volatilitatea sa mai mare decît a apei, ceea ce experienţa confirmă.

TABLOUL VII—2

Momentele de dipol al cîtorva substanţe de forma AB_3

Molecula	μ, D	Molecula	μ, D	Molecula	μ, D	Molecula	μ, D
NH_3	1,50	PF_3	1,03	PCl_3	0,80	ClF_3	0,56
PH_3	0,55	AsF_3	2,80	$AsCl_3$	1,60	BrF_3	1,24
AsH_3	0,18			$SbCl_3$	3,93		

Din grupa moleculelor de forma AB_4 cele mai multe au probabil conformaţie simetrică tetraedrică şi sînt deci nepolare. În adevăr măsurătorile experimentale arată că, în fază gazoasă, momentele de dipol ale substanţelor următoare au valori nule : CCl_4, SiH_4, SiF_4, $SiCl_4$, $GeCl_4$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $SnBr_4$. Molecula de SF_4 are însă un moment de dipol de 1,0 D : îi revine probabil o configuraţie piramidală.

2. APLICAȚII LA DETERMINAREA STRUCTURII MOLECULARE

Determinarea momentelor de dipol și-a găsit frecvente aplicații în chimia organică la examinarea structurii compușilor carbonului. În acest scop se atribuie fiecărei legături chimice din moleculă un *moment de legătură*. Momentele de legătură sînt mărimi vectoriale din a căror însumare geometrică rezultă momentul de dipol al moleculei. În general momentul de legătură este sensibil la influența atomilor cu care coexistă în moleculă. Dar în condiții determinate el păstrează o valoare aproximativ constantă, independentă de interacția atomilor și radicalilor prezenți în moleculă. Invariabilitatea momentului de legătură constituie premisa pe care vom încerca să o punem în valoare în cele ce urmează.

Să considerăm mai întîi hidrocarburile saturate. Molecula de metan, ca urmare a simetriei sale are un moment de dipol nul. Această proprietate o mai putem exprima spunînd că momentul radicalului $-CH_3$ echilibrează momentul de legătură C—H. În molecula CH_4, o legătură C — H poate fi deci înlocuită prin radicalul $-CH_3$: molecula rezultată CH_3-CH_3 are de asemenea un moment de dipol nul. Repetînd operația convenabil se pot obține hidrocarburi saturate cu catenă liniară sau ramificată, al căror moment de dipol este totdeauna nul. Hidrocarburile saturate sînt deci nepolare, concluzie în perfect acord cu experiența.

După procedeul schițat mai înainte ar urma ca și hidrocarburile cu o legătură etilenică să prezinte un moment de dipol nul, ceea ce, așa cum reiese din tabloul VII—3, nu este cazul.

TABLOUL VII—3

Momentul de dipol al unor hidrocarburi care conțin duble legături

Substanța	μ, D	Substanța	μ, D
$CH_3CH=CH_2$	0,35	$CH_3CH_2CH=CH_2$	0,30
$CH_2=C(CH_3)CH_2CH_3$	0,54	$CH_3CH=CHCH=CH_2$	0,50
$C_4H_5-CH_3$	0,37	$(CH_3)_2C=CHCH=CH_2$	0,52

Abaterile oglindite în aceste date sînt rezultatul structurilor de rezonanță care revin acestor substanțe, la una din forme apărînd un dublet electronic pe atomul terminal de carbon. Spre exemplu :

$$H_3C-CH=CH_2 \rightarrow \overset{H^+}{\underset{|}{H_2C}}=CH-\bar{C}H_2$$

Molecula devine astfel parțial polară.

Cîteva momente de legătură sînt date în tabloul VII—4. Partea slabă a calculelor în care intervin momentele de legătură provine din valoarea nesigură a momentului legăturii C—H. Deoarece momentul de dipol al toluenului este 0,4 D, și momentul radicalului $-CH_3$ este egal cu momentul legăturii C—H, s-a acceptat, pentru această din urmă legătură, valoa-

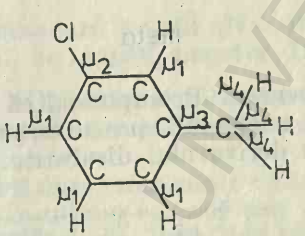
rea din tablou. În acest scop a trebuit să se admită că în benzen şi în sistemele aromatice, momentul legăturii C—H este nul[1]).

TABLOUL VII — 4

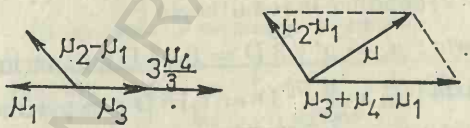
Valorile cîtorva momente de legătură

Legătura	μ, D	Legătura	μ, D	Legătura	μ, D	Legătura	μ, D
C—C	0	C—O	0,86	N—D	0,3	CH_3—C	0,4
C—H	0,4	C=O	2,5	N=O	2,0	C—Cl	1,5
C—N	0,45	C—S	1,0	Cl—O	0,73	C—Br	1,2
C=N	0,9	C=S	2,8	S—Cl	0,5		
C≡N	3,6	H—O	1,6				

Vom schiţa esenţialul calculelor cu momente de legătură considerînd cîteva exemple concrete. În *meta*-clortoluen pot fi deosebite 4 momente de legătură :



μ_1, μ_2, μ_3, μ_4. Adunarea lor vectorială se prezintă în felul următor :



Din diagrama de compunere a vectorilor rezultă :

$$\mu = \sqrt{(\mu_2-\mu_1)^2+(\mu_3+\mu_4-\mu_1)^2-2\,(\mu_2-\mu_1)\,(\mu_3+\mu_4-\mu_1)\cos\varphi} \quad \text{(VII, 2—1)}$$

unde μ este momentul de dipol al moleculei, iar φ, unghiul dintre legăturile C—Cl şi $C_{arom.}$—$C_{alif.}$. El poate avea următoarele valori :

60°, pentru *orto*-clorotoluen, cînd $\cos\varphi = \frac{1}{2}$

120° „ *meta*-clorotoluen, cînd $\cos\varphi = -\frac{1}{2}$

180° „ *para*-clorotoluen, cînd $\cos\varphi = -1$.

[1]) Pentru o analiză mai detaliată a problemei : J. R. Partington, op.cit., V, p. 477.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Potrivit observației și tabloului de mai sus : $\mu_1 = 0$, $\mu_3 = 0$. Cu aceste simplificări, introducînd în ecuația (VII, 2—1) valorile momentelor μ_2 și μ_4 din tabloul VII—4 se obțin rezultatele :

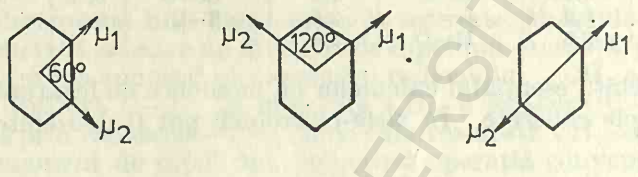
orto-clorotoluen : $\mu = \sqrt{1{,}5^2 + 0{,}4^2 - 0{,}6} = 1{,}35\text{D}$; experimental : 1,57D

meta-clorotoluen : $\mu = \sqrt{1{,}5^2 + 0{,}4^2 + 0{,}6} = 1{,}74\text{D}$; experimental : 1,74D

para-clorotoluen : $\mu = \sqrt{1{,}5^2 + 0{,}4^2 + 1{,}2} = 1{,}90\text{D}$; experimental : 2,21D

Concordanța deplină între valoarea calculată și experimentală a momentului de dipol se obține numai pentru *meta*-clorotoluen.

Să aplicăm același procedeu la produșii disubstituiți ai benzenului :



orto, *meta* și *para*-diclorbenzen. Presupunînd că legăturile C—H și C—Cl sînt dirijate din centrul nucleului spre exterior prin atomii de carbon, momentul de dipol μ al derivatului disubstituit este dat de ecuația lui Thomson :

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1 \mu_2 \cos \varphi}, \qquad \text{(VII, 2—2)}$$

în care unghiul φ dintre substituenți este de 60° pentru produsul *orto*, 120° pentru *meta* și 180° pentru *para*. În cazul considerat $\mu_1 = \mu_2 = \mu' = 1{,}75$ D și ecuația (VII, 2 — 2) conduce la rezultatele :

pentru derivatul *orto* : $\mu_o = \mu' \sqrt{3}\,\text{D} = 3{,}03\,\text{D}$; experimental 2,50D

„ „ *meta* : $\mu_m = \sqrt{\mu'^2}\,\text{D} = 1{,}75\,\text{D}$: experimental 1,68 D

„ „ *para* : $\mu_p = \sqrt{\mu'^2 - \mu'^2} = 0{,}0\,\text{D}$; experimental 0,0D

Numai la ultimii doi izomeri concordanța dintre valorile calculate și cele experimentale este bună.

O altă metodă de calcul constă în a introduce așa-numitele *momente de grup ;* sînt momente de dipol care pot fi raportate la grupe caracteristice de atomi. Valoarea lor este aproape independentă de restul moleculei. În tabloul VII—5 este ilustrată semnificarea momentului de grup. Din tablou rezultă totodată că momentul grupului cetonă C=O este 2,72 D.

Datele din tablou dovedesc că momentul de dipol nu este o caracteristică a moleculei ca atare ci a unor grupe componente specifice, cărora li se pot atribui momente proprii : momentele de grup.

Ca și momentele de legătură, momentele de grup dintr-o moleculă se compun vectorial. Dacă se neglijează interacția dintre momente, momentul de dipol al moleculei care conține două grupe este dat de formula lui Thomson, (VII, 2—2).

Cînd cele două grupe sînt diferite, momentelor de grup μ_1 și μ_2 urmează să le atribuim direcții determinate. În acest scop se alege un grup standard de referință la care direcția momentului poate fi determinată pe

TABLOUL VII — 5

Momentul de dipol al cetonelor [1])

Cetona	Formula	μ, D
Acetonă	$CH_3-CO-CH_3$	2,71
Metil-etil-cetonă	$CH_3-CO-C_2H_5$	2,79
Metil-propil-cetonă	$CH_3-CO-C_3H_7$	2,72
Metil-butil-cetonă,	$CH_3-CO-C_4H_9$	2,73
Metil-hexil-cetonă	$CH_3-CO-C_6H_{13}$	2,70
Dietil-cetonă	$C_2H_5-CO-C_2H_5$	2,72
Dipropil-cetonă	$C_3H_7-CO-C_3H_7$	2,73
Hexametil-cetonă	$(CH_3)_3C-CO-C(CH_3)_3$	2,70

alte căi. S-a acceptat ca standard grupul nitro, în care atomul de azot este încărcat pozitiv iar atomii de oxigen, negativ. Dipolul este deci orientat de la azot spre oxigen $-\overset{+}{N}\overset{-}{O}_2$ iar în nitrobenzen spre exteriorul nucleului benzenic. Comparînd compușii disubstituiți *para*-nitro se pot determina semnele altor grupe.

În tabloul VII—6 sînt date momentele cîtorva grupe, atît în compuși aromatici cît și alifatici. În ultima coloană sînt date *momentele electromerice.* Sînt mărimi care oglindesc tendința spre transfer de electroni în sisteme conjugate.

TABLOUL VII — 6

Cîteva valori ale momentelor de grup, în D

Grupul	În compuși:		m_e	Grupul	În compuși:		m_e
	aromatici	alifatici			aromatici	alifatici	
CH_3	+0,45	0	+0,45	OH	−1,7	−1,7	—
NH_2	+1,55	+1,23	+0,32	CO_2H	−0,6	−1,4	+0,80
Cl	−1,56	−2,15	+0,59	C=O	−3,04	−2,76	−0,28
Br	−1,52	−2,21	+0,69	HC=O	−2,75	−2,50	−0,25
I	−1,27	−2,13	+0,88	C=N	−3,89	−3,46	−0,43
SH	−1,33	−1,39	+0,06	NO_2	−3,93	−3,05	−0,88

Pentru evaluarea acestora să presupunem că momentul unui compus alifatic se obține însumînd vectorial momentele de grup și momentele induse; momentul său electromeric este egal cu zero. În compușii aromatici, momentul total este suma vectorială dintre momentele de grup, momentele de inducție și momentul electromeric. Diferența $\mu_{arom.} - \mu_{alif.}$ este egală cu momentul electromeric.

[1]) K. L. Wolf, *Z. phys. Chem. B.*, **2**, 39 (1929).

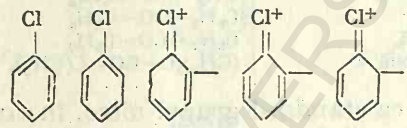
BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Momentele de grup pot fi folosite pentru a calcula momente de dipol. Pentru un derivat disubstituit, cum este clornitrobenzenul spre exemplu, utilizînd formula lui Thomson se obține :

Pentru *o*-clornitrobenzen, $\mu = 4{,}88$ D ; experimental : 4,63 D
,, *m*-clornitrobenzen, $\mu = 3{,}41$ D ; ,, : 3,72 D
,, *p*-clornitrobenzen, $\mu = 2{,}37$ D ; ,, : 2,81 D

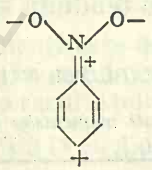
Diferențele dintre valorile calculate și experimentale se datoresc în mare măsură interacțiilor dintre momentele de grup, din care rezultă momente de inducție[1]) ; acestea pot mări sau micșora momentul rezultant.

Rezonanța între mai multe structuri poate fi de asemenea cauza diferențelor semnalate. Dacă structurile de rezonanță implică forme polare, acestea influențează direct momentul de dipol al compusului. Pentru clorbenzen, spre exemplu, pot fi admise următoarele formule :



Momentul de dipol care se formează în ultimele trei structuri este opus momentului de grup C—Cl. Aceasta poate fi una din cauzele în virtutea căreia momentul de dipol al clorbenzenului este inferior momentelor mono-clor derivaților alifatici.

Momentul de dipol al nitrobenzenului poate crește în urma rezonanței, grație structurilor de forma :



De aceea, momentul nitrobenzenului este mai mare decît al nitroderivaților alifatici.

Compușii disubstituiți, cu grupe identice, în *para* au momente de dipol nule în cazul halogenurilor, grupării nitro, radicalilor CH_3, C_2H_5..., dar moleculele obținute sînt polare în cazul grupărilor OH, COOH, NH_2. Se admite că în primul caz, momentul de grup este un vector orientat din sau spre centrul nucleului benzenic prin atomii de carbon, pe cînd în cazul din urmă această condiție nu este îndeplinită. Astfel, hidrochinona are moment de dipol fiindcă momentul de grup OH nu este orientat după dreapta care trece prin centrul nucleului benzenic.

Determinarea momentelor de dipol poate fi folosită de asemenea pentru elucidarea simetriei moleculelor organice mari. Thiantrenul $C_{14}H_8S_2$, spre exemplu, precum și compușii corespunzători cu Se și Te au momente de dipol finite, pe cînd fenazina $C_{12}H_8N_2$ are un moment nul. Fenazina are probabil o structură plană, în timp ce thiantrenul este îndoit în jurul li-

---

[1]) H. M. Smallwood, K. F. Herzfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1919 (1930). De asemenea : J. R. Partington, op. cit. V, p. 449.

niei S···S. Aceste concluzii preliminare au fost confirmate prin studii de difracţie a razelor X[1]).

Un răspuns hotărîtor poate da cunoaşterea momentului de dipol privitor la structura tetra-nitrometanului. În locul structurii simetrice $C(NO_2)_4$ s-a propus într-o vreme structura $(NO_2)_3C-O-N=O$. Compusul s-a dovedit însă nepolar, de unde urmează că îi revine structura simetrică.

3. INFLUENŢA ROTAŢIEI INTERNE ASUPRA MOMENTELOR DE DIPOL

S-a menţionat în § V, 1 că 1,2-dihalogenetanul XH_2C-CH_2X posedă un centru de simetrie numai în izomerul *trans*, al cărui moment de dipol este, în consecinţă, nul. Date experimentale arată că în etan H_3C-CH_3, în izomerii dihalogenetanului..., grupele CH_3, XCH_2 trebuie să rotească în jurul legăturii simple C—C care constituie axa de rotaţie. Fenomenul este denumit *rotaţie internă.*

Să alegem în dihalogenetan poziţia *trans* ca origine a unghiului azimutal ϑ de rotaţie internă. Este evident că momentul de dipol al halogenetanului creşte odată cu unghiul intern de rotaţie, ajungînd la valoarea maximă pentru poziţia *cis*. Numeroase cercetări au arătat, începînd din 1930, că momentul aparent al dihalogenetanului creşte cu temperatura (tabloul VII—8). Pe măsură ce energia termică creşte, molecula tinde să ajungă la configuraţia cu un unghi de rotaţie internă cu atît mai mare cu cît temperatura este mai ridicată.

Interacţiile dintre grupele CH_3, XCH_2..., fac ca rotaţia internă să nu se prezinte ca mişcare *liberă* ci să fie împiedicată — *frînată* — în desfăşurarea sa. Numai de influenţa rotaţiei interne frînate asupra momentelor de dipol ne vom ocupa în cele ce urmează. Tratarea sa cuanto-mecanică va fi reluată în alt cadru.

Pentru tratarea cantitativă a fenomenului să considerăm interacţia dintre momentele de grup C—X şi să admitem pentru aceasta o funcţie potenţial V care trece printr-un minim pentru poziţia *trans*, $(\vartheta = 0)$:

$$V = V_0(1 - \cos\vartheta). \qquad \text{(VII, 3—1)}$$

Diferenţa de energie dintre izomerii *cis* şi *trans* ia astfel valoarea $2V_0$. Mărimea V_0 poate fi privită ca potenţial de frînare.

Plecînd de la această funcţie simplă, Mizushima şi Higasi[2]) au calculat momentul 1,2-dihalogenetanilor XH_2C-CH_2Y în funcţie de temperatură, printr-o metodă care va fi schiţată în cele ce urmează.

Fie μ_x şi μ_y momentele grupelor CH_2X şi CH_2Y şi α unghiul pe care ele îl fac cu axa C—C: fig. VII—1. Descompunînd cele două momente

---

[1]) F. L. Hirshfeld, G.M. J. Schmidt, *J. Chem.Phys.*, 26, 923 (1957).
H. Lynton, E. G. Cox, *J.Chem.Soc.*, 1956, 4886.

[2]) S. Mizushima, K. Higasi, *Proc. Imp. Acad. Tokio*, 8, 482 (1932).
S. Mizushima, „Structure of Molecules and Internal Rotation", New York, 1954, p. 9.

μ_x și μ_y în componentele lor după axa C—C și după normala la aceasta și formînd pătratul momentului rezultant μ, se obține expresia :

$$\mu^2 = (\mu_x - \mu_y)^2 + 2\mu_x\mu_y \sin^2\alpha\ (1 - \cos\vartheta). \qquad \text{(VII, 3—2)}$$

Probabilitatea ca o moleculă să aibă momentul μ, caracterizat prin unghiul ϑ, este dată de legea lui Boltzmann :

$$e^{-\frac{V_0(1-\cos\vartheta)}{kT}}.$$

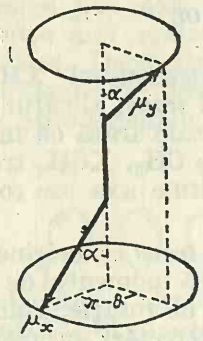


Fig. VII—1. — Legătura dintre momentele μ_x, μ_y.

Media pătratului momentului moleculei m^2 la temperatura T, este prin definiție :

$$m^2 = \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} \mu^2 e^{-\frac{V_0(1-\cos\vartheta)}{kT}}\, d\vartheta}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{V_0(1-\cos\vartheta)}{kT}}\, d\vartheta} =$$

$$= (\mu_x - \mu_y)^2 + 2\mu_x\mu_y \sin^2\alpha \left[1 - \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} \cos\vartheta\, e^{-\frac{V_0(1-\cos\vartheta)}{kT}}\, d\vartheta}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{V_0(1-\cos\vartheta)}{kT}}\, d\vartheta}\right]. \qquad \text{(VII,3—3)}$$

Punînd $-\frac{V_0}{kT} = iz$, integralele pot fi transformate în funcții Bessel ; cînd rezultă :

$$m^2 = (\mu_x - \mu_y)^2 + 2\mu_x\mu_y \sin^2\alpha \left[1 + \frac{i J_1\left(i\frac{V_0}{kT}\right)}{J_0\left(i\frac{V_0}{kT}\right)}\right], \qquad \text{(VII,3—4)}$$

unde J_1 și J_0 reprezintă funcții Bessel [1]) de ordinul 1 și 0.

[1]) Apendice VIII.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cînd cei doi substituenţi sînt identici, $\mu_x = \mu_y = \mu_0$ şi ecuaţia precedentă ia forma :

$$m^2 = 2\mu_0^2 \sin^2 \alpha \left[1 + \frac{i J_1\left(i \frac{V_0}{kT}\right)}{J_0\left(i \frac{V_0}{kT}\right)} \right]. \qquad \text{(VII, 3—5)}$$

În sfirşit, în cazul unei rotaţii interne complet libere, $V_0 = 0$ iar m devine :

$$m = \sqrt{2}\, \mu_0 \sin \alpha. \qquad \text{(VII, 3—6)}$$

Acest rezultat a fost obţinut pentru prima dată de Williams [1]), considerînd direct derivaţii substituiţi simetrici.

Pentru a calcula momentul m, în vederea verificării ecuaţiilor (VII, 3—4) şi (VII, 3—5) este necesară cunoaşterea mărimilor μ_x, μ_y, α şi V_0. Momentele μ_x, μ_y pot fi aproximate prin momentele halogenurilor de metil corespunzătoare. Direcţia lor coincizînd cu legătura C—X, unghiul α, admiţînd pentru legăturile carbonului conformaţia tetraedrică, este egal cu 70°. Parametrul V_0 poate fi dedus din datele experimentale, utilizînd ecuaţiile (VII, 3—4) şi (VII, 3—5) şi ajustîndu-l astfel ca el să păstreze valoare constantă pentru tot domeniul de temperatură. În tabloul VII—7 sînt date valorile parametrului V_0 astfel obţinut, pentru cîţiva derivaţi disubstituiţi $XCH_2—CH_2Y$ şi cîţiva solvenţi.

TABLOUL VII—7

Valorile parametrului V_0. 10^{14} ergi, în diferiţi solvenţi

Solventul	ε	$ClH_2C—CH_2Cl$	$ClH_2C—CH_2Br$	$BrH_2C—CH_2Br$	$IH_2C—CH_2I$
Vacuum	1	11,12	13,37	16,85	—
Hexan	1,90	8,13	10,83	—	41
Heptan	1,93	7,83	10,82	14,80	
Amilen	2,06	7,64	—	—	—
Eter etilic	4,37	6,65	—	—	—

Pentru momentele halogenurilor de metil au fost adoptate următoarele date : CH_3Cl, 1,85 D ; CH_3Br, 1,80 D şi CH_3I, 1,65 D. Utilizînd aceste date, valorile parametrului din tabloul VII—7 şi punînd $\alpha = 70°$, au putut fi calculate momentele medii $m_{calc.}$. Tabloul VII—8 permite compararea valorilor calculate $m_{calc.}$ cu cele experimentale $m_{exp.}$.

[1]) J. W. Williams, *Z. phys. Chem.*, **138**, 75 (1928) şi J.R.Partington, op. cit. V, p. 485.

TABLOUL VII—8

Comparație între momentele observate și calculate [1])

a. ClH_2C-CH_2Cl

Stare gazoasă			Soluții de hexan			Soluții de heptan			Soluții de eter etilic		
T, °K	$m_{exp.}$ D	$m_{calc.}$ D	T, °K	$m_{exp.}$ D	$m_{calc.}$ D	T, °K	$m_{exp.}$ D	$m_{calc.}$ D	T, °K	$m_{exp.}$ D	$m_{calc.}$ D
304,95	1,12	1,15	223	1,13	1,15	223	1,16	1,17	213	1,25	1,26
341,03	1,24	1,23	248	1,21	1,22	243	1,24	1,23	223	1,29	1,29
376,25	1,32	1,30	273	1,30	1,29	263	1,31	1,29	233	1,32	1,33
419,00	1,40	1,38	298	1,36	1,36	283	1,96	1,34	243	1,35	1,35
456,96	1,45	1,44	323	1,42	1,42	303	1,41	1,39	253	1,39	1,39
479,82	1,48	1,47				323	1,42	1,44	263	1,43	1,42
484,82	1,48	1,48							273	1,45	1,44
543,66	1,54	1,57							283	1,48	1,47
									293	1,51	1,41

b. ClH_2C-CH_2Br

Stare gazoasă			Soluții de hexan			Soluții de heptan		
T, °K	$m_{exp.}$ D	$m_{calc.}$ D	T, °K	$m_{exp.}$ D	$m_{calc.}$ D	T, °K	$m_{exp.}$ D	$m_{calc.}$ D
338,93	1,08	1,08	248	0,95	1,03	223	0,93	0,96
368,22	1,12	1,14	273	1,04	1,08	243	0,99	1,01
405,28	1,19	1,20	298	1,14	1,14	263	1,06	1,05
435,60	1,27	1,25	323	1,21	1,19	283	1,12	1,10
						303	1,21	1,15
						323	1,20	1,19
						343	1,20	1,23

Concordanța dintre valorile calculate și observate experimental este excelentă. O concordanță tot atît de bună se găsește și pentru BrH_2C-CH_2Br în stare gazoasă și în soluții de hexan și heptan precum și pentru IH_2C-CH_2I în soluții de hexan.

În legătură cu natura potențialului de frînare V, se poate afirma că el cumulează interacția electrostatică dintre dipolii de grup cu repulsia sterică dintre grupele rotitoare. Repulsia sterică trebuie să fie cu atît mai pronunțată cu cît dimensiunile atomilor din grupe sînt mai mari. Este astfel explicabil de ce parametrul V_0 este cu mult mai mare pentru BrH_2C-CH_2Br decît pentru ClH_2C-CH_2Cl : tabloul VII—7.

Atribuind repulsiei sterice o contribuție la potențialul de frînare al rotației interne, ar trebui să considerăm și interacția dintre atomii de hidrogen și de halogen din grupe diferite care au fost neglijate în considerațiile anterioare. Dacă aceste interacții nu sînt neglijabile, trebuie să mai adăugăm două minime de potențial la cel ce corespunde izomerului *trans*. Există deci o distribuție a moleculelor între aceste trei potențiale iar schimbarea acestei distribuții cu temperatura se oglindește în dependența de temperatură a momentelor de dipol ale 1,2-dihalogenetanului.

[1]) S. Mizushima, op.cit., p. 4.

Structural, aceste consideraţii implică existenţa a mai multor izomeri de rotaţie ai 1,2-dihalogenetanului :

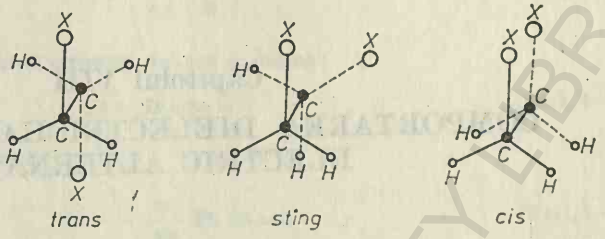


Fig. VII—2. — Izomerii de rotaţie ai 1,2-dihalogenetanului.

Ei nu pot fi puşi în evidenţă deoarece barierele care separă minimele de potenţial sînt aşa de joase că între izomerii de rotaţie se atinge uşor echilibrul.

Din tabloul VII—7 se poate vedea că V_0 scade cînd constanta dielectrică ε a solventului creşte. Este o consecinţă a interacţiilor dintre moleculele solventului şi moleculele substanţei disolvite.

Rotaţia internă este un fenomen frecvent printre compuşii carbonului. Asupra sa se va reveni în repetate rînduri în capitolele următoare, în care vor fi prezentate alte metode pentru a-l pune în evidenţă şi studia. Importanţa rotaţiei interne pentru chimia structurală este caracterizată de Mizushima[1]) prin cuvintele: „Fără cunoaşterea rotaţiei interne nu putem determina nici chiar structura unei molecule simple ca etanul $H_3C—CH_3$".

[1]) S. Mizushima, op.cit., p. 4.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul VIII

COMPORTAREA DIELECTRICILOR ÎN CÎMP ELECTRIC ALTERNATIV

Comportarea dielectricilor în cîmp electric alternativ depinde de frecvenţa cîmpului, de temperatură şi de natura materialului. În cazul că între vectorii $\boldsymbol{D}$ şi $\boldsymbol{E}$ nu se produce o diferenţă sensibilă de fază, ecuaţia (V, 1—9) îşi păstrează valabilitatea. Sînt însă cazuri cînd cîmpul alternativ dă naştere la o diferenţă importantă de fază între $\boldsymbol{D}$ şi $\boldsymbol{E}$. Ecuaţia (V, 1—9) îşi pierde atunci valabilitatea şi capacitatea C a unui condensator nu mai poate fi dedusă din formula simplă $C=\varepsilon C_0$. Totodată, în primul caz dielectricul nu absoarbe energie de la cîmpul electric, pe cînd în celelalte cazuri are loc o disipare de energie în dielectric, numită în general *pierdere dielectrică*. De această mărime sînt legate noţiuni importante pentru aprofundarea studiului polarizării dielectricilor pe care le vom prezenta în cele ce urmează.

1. PIERDERE DIELECTRICĂ ŞI CONSTANTĂ DIELECTRICĂ COMPLEXĂ

Pentru a calcula disiparea de energie să considerăm un dielectric între plăcile unui condensator plan, pe care să aplicăm un voltaj alternativ; acesta produce cîmpul alternativ, $\boldsymbol{E}$, reprezentat prin ecuaţia:

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 \cos \omega t, \tag{VIII, 1—1}$$

în care E_0 este amplitudinea, ω frecvenţa circulară, iar t timpul.

Energia W disipată pe cm³ din dielectric şi pe secundă este:

$$W = \frac{1}{T}\int_0^T \boldsymbol{i}\cdot\boldsymbol{E}\,dt = \frac{\omega}{2\pi}\int_0^{2\pi/\omega} \boldsymbol{i}\cdot\boldsymbol{E}\,dt, \tag{VIII, 1—2}$$

$\boldsymbol{i}$ fiind densitatea de curent, iar T perioada, egală cu $2\pi/\omega$. Valoarea densităţii i este legată de densitatea superficială σ de pe plăcile condensatorului, prin relaţia:

$$i = \frac{\partial \sigma}{\partial t}. \tag{VIII, 1—3}$$

Ţinînd seama de relaţia:

$$D = 4\pi\sigma,$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ecuația (VIII, 1—3) ia forma:

$$i = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial D}{\partial t}. \qquad \text{(VIII, 1—4)}$$

Cînd între D și E nu există diferență de fază se obține:

$$D = D_0 \cos \omega t, \qquad \text{(VIII, 1—5)}$$

iar expresia densității i devine:

$$i = -\frac{\omega}{4\pi} D_0 \sin \omega t. \qquad \text{(VIII, 1—6)}$$

Față de E, densitatea de curent i prezintă o diferență de fază de $\frac{\pi}{2}$. În acest caz energia disipată este nulă. În adevăr:

$$W = -\frac{\omega^2}{8\pi^2} D_0 E_0 \int_0^{2\pi/\omega} \sin \omega t \cos \omega t = 0.$$

Dacă între D și E există o diferență de fază δ:

$$D = D_0 \cos (\omega t - \delta) \qquad \text{(VIII, 1—7)}$$

sau:

$$D = D_0 \cos \omega t \cos \delta + D_0 \sin \omega t \sin \delta, \qquad \text{(VIII, 1—8)}$$

în timp ce E este dat de (VIII, 1 — 1). Diferența de fază δ este numită *unghi de pierdere*.

Din (VIII, 1—1) și (VIII, 1—8) rezultă:

$$i = -\frac{\omega}{4\pi} D_0 \sin \omega t \cos \delta + \frac{\omega}{4\pi} D_0 \cos \omega t \sin \delta. \qquad \text{(VIII, 1—9)}$$

Densitatea de curent a fost astfel descompusă în două părți. Prima parte are din nou o diferență de fază egală cu $\frac{\pi}{2}$ față de E și deci nu contribuie la disiparea de energie, A doua parte este în fază cu E. Utilizînd din nou ecuația (VIII, 1—2), se obține expresia energiei W, disipată pe cm³ din dielectric, pe secundă:

$$W = \frac{\omega^2}{8\pi^2} D_0 E_0 \sin \delta \int_0^{2\pi/\omega} \cos^2 \omega t = \frac{\omega}{8\pi} D_0 E_0 \sin \delta. \qquad \text{(VIII, 1—10)}$$

Factorul $\sin \delta$ este numit *factor de putere*.

Cînd există o diferență de fază între D și E, este preferabil să se exprime relațiile dintre scalarii D și E cu ajutorul notației complexe:

$$\overset{*}{E} = E_0 e^{j\omega t}, \qquad \text{(VIII, 1—11)}$$

unde $j = \sqrt{-1}$. Deoarece $e^{j\omega t} = \cos \omega t + j \sin \omega t$, intensitatea E a cîmpului este egală cu partea reală a lui $\overset{*}{E}$.

Din (VIII, 1—7) rezultă că D este partea reală din expresia:

$$\overset{*}{D} = D_0 e^{j(\omega t - \delta)}. \qquad \text{(VIII, 1—12)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Diferența de fază δ depinde de frecvență, temperatură, compoziție și structura materialului. Dacă δ este independent de valoarea E a cîmpului electric, raportul dintre cantitățile complexe $\overset{*}{D}$ și $\overset{*}{E}$ depinde de o cantitate complexă constantă $\overset{*}{\varepsilon}$:

$$\overset{*}{D} = \overset{*}{\varepsilon}\overset{*}{E}, \qquad \text{(VIII, 1—13)}$$

unde:

$$\overset{*}{\varepsilon} = \frac{D_0}{E_0} e^{-j\delta} = |\varepsilon| e^{-j\delta}. \qquad \text{(VIII, (1—14)}$$

Deci, formal se introduce o *constantă dielectrică complexă*. Cantitatea reală $|\varepsilon|$ este modulul constantei complexe $\overset{*}{\varepsilon}$. Cînd $\delta = 0$, ea devine egală cu constanta dielectrică reală.

În general $\overset{*}{\varepsilon}$ se descompune într-o parte reală și una imaginară:

$$\overset{*}{\varepsilon} = \varepsilon' - j\varepsilon'', \qquad \text{(VIII, 1—15)}$$

unde ε' și ε'' sînt cantități reale. Înlocuind exponențiala din (VIII, 1—14), se obține:

$$\overset{*}{\varepsilon} = \frac{D_0}{E_0}(\cos\delta - j\sin\delta) = |\varepsilon|(\cos\delta - j\sin\delta). \qquad \text{(VIII, 1—16)}$$

Comparînd (VIII, 1—15) și (VIII, 1—16) rezultă:

$$\varepsilon' = \frac{D_0}{E_0}\cos\delta = |\varepsilon|\cos\delta, \quad \varepsilon'' = \frac{D_0}{E_0}\sin\delta = |\varepsilon|\sin\delta. \qquad \text{(VIII, 1—17)}$$

Se obține astfel din relațiile (VIII, 1—17), formula:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \qquad \text{(VIII, 1—18)}$$

Pierderea dielectrică la o frecvență dată poate fi indicată prin valoarea tg δ.

Tot din relațiile (VIII, 1—17) rezultă:

$$\frac{D_0}{E_0} = \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}, \qquad \text{(VIII, 1—19)}$$

iar din (VIII, 1 — 10) și (VIII, 1—17):

$$W = \frac{\omega}{8\pi} E_0^2 \varepsilon'' = \frac{\omega}{8\pi} E_0^2 |\varepsilon| \sin\delta. \qquad \text{(VIII, 1—20)}$$

Energia disipată este deci proporțională cu ε'', mărime numită în general *factor de pierdere*.

2. TIMP DE RELAXARE

Pentru introducerea acestei mărimi vom considera mai întîi cazul cînd frecvența cîmpului electric aplicat este egală cu zero. Atunci:

$$D_s = \varepsilon_s E, \qquad \text{(VIII, 2—1)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde indicele s indică un cîmp static. Totodată, din (V, 1—11) rezultă :

$$P_s = \frac{\varepsilon_s - 1}{4\pi} E = \frac{D_s - E}{4\pi}. \qquad \text{(VIII, 2—2)}$$

Polarizarea P_s poate fi descompusă în două părţi :

$$P_s = P_\infty + (P_s)_{dip}, \qquad \text{(VIII, 2—3)}$$

din care P_∞ reprezintă partea datorată polarizabilităţii particulelor, iar $(P_s)_{dip}$ partea datorată dipolilor permanenţi. De aici urmează :

$$P_\infty = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} E, \quad \varepsilon_\infty = n_\infty^2, \qquad \text{(VIII, 2—4)}$$

n_∞ fiind indicele de refracţie extrapolat de la lungimi de undă din infraroşu la lungimea de undă infinită.

Timpul necesar ca dipolii să ajungă la distribuţia de echilibru, după aplicarea cîmpului static, este cuprins între 10^{-6}—10^{-13} secunde, după temperatura şi structura dielectricului. În acest interval de timp partea $(P_s)_{dip}$ din P_s „se realizează" şi P creşte de la P_∞ la P_s ; timpul necesar pentru a se stabili P_∞ este neglijabil faţă de cel ce se cere pentru a se realiza $(P_s)_{dip}$. După un timp t din acest interval vom avea :

$$P_t = P_\infty + P_{dip}, \qquad \text{(VIII, 2—5)}$$

unde P_{dip} este partea din $(P_s)_{dip}$ care s-a realizat în acest timp t. Ca şi în alte fenomene de relaxare, vom presupune că creşterea $\frac{d(P_{dip})}{dt}$ este proporţională cu diferenţa dintre valoarea finală $(P_s)_{dip}$ şi valoarea actuală P_{dip} :

$$\frac{d(P_{dip})}{dt} = \frac{1}{\tau}[(P_s)_{dip} - P_{dip}]. \qquad \text{(VIII, 2—6)}$$

Constanta τ are dimensiunile unui timp şi se numeşte *timp de relaxare*. Este o măsură a timpului de întîrziere a constituirii părţii $(P_s)_{dip}$. Integrînd, sub condiţia :

$$(P_{dip})_{t=0} = 0$$

se obţine :

$$P_{dip} = (P_s)_{dip}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}). \qquad \text{(VIII, 2—7)}$$

Dacă cînpul electric aplicat este instantaneu întrerupt, atunci avem o descreştere a valorii actuale P_{dip} :

$$\frac{d(P_{dip})}{dt} = -\frac{1}{\tau} P_{dip}. \qquad \text{(VIII, 2—8)}$$

BCU IAŞI / FETRAL UNIVERSITY LIBRARY

În acest caz :

$$(P_{dip})_{t=0} = (P_s)_{dip}$$

și integrînd ecuația (VIII, 2—8) se obține :

$$P_{dip} = (P_s)_{dip}\, e^{\frac{-t}{\tau}}. \qquad \text{(VIII, 2—9)}$$

Timpul de relaxare apare astfel ca timp în care polarizarea descrește la $\frac{1}{e}$ din valoarea sa inițială. Relații similare cu (VIII, 2—7) și (VIII, 2—9) au fost stabilite pentru prima dată de Pellat[1]).

În teoria timpului de relaxare se presupune că ecuația (VIII, 2—6) își păstrează valabilitatea și în cîmpuri alternative dar $(P_s)_{dip}$ este o funcție de timp și reprezintă valoarea atinsă de P_{dip} într-un cîmp static E_t, care este cîmpul alternativ în momentul t. Vom putea scrie :

$$(\overset{*}{P}_s)_{dip} = \frac{\varepsilon_s - 1}{4\pi}\overset{*}{E}_t - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi}\overset{*}{E}_t, \qquad \text{(VIII, 2—10)}$$

unde mărimile stelate sînt mărimi complexe din cîmp alternativ. Spre exemplu :

$$\overset{*}{E}_t = E_0\, e^{j\omega t}.$$

Din (VIII, 2—6) și (VIII, 2—10) se obține :

$$\frac{d(\overset{*}{P}_{dip})}{dt} = \frac{1}{\tau}\left[\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{4\pi} E_0\, e^{j\omega t} - \overset{*}{P}_{dip}\right]. \qquad \text{(VIII, 2—11)}$$

Soluția generală a acestei ecuații este :

$$P_{dip} = C\, e^{-t/\tau} + \frac{1}{4\pi}\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} E_0\, e^{j\omega t}. \qquad \text{(VIII, 2—12)}$$

Primul termen din dreapta egalității scade la o valoare infinit de mică după un oarecare timp și poate fi deci neglijat. Pentru polarizarea totală rezultă astfel expresia :

$$\overset{*}{P} = \overset{*}{P}_\infty + \overset{*}{P}_{dip} = \left[\frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} + \frac{1}{4\pi}\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}\right] E_0\, e^{j\omega t}. \qquad \text{(VIII, 2—13)}$$

---

[1]) H. Pellat, *Ann.Chim.Phys.*, **18**, 150 (1899); *J.Phys.*, **9**, 313 (1900).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Polarizarea $\overset{*}{P}$ este deci o funcţie sinusoidală, avînd aceeaşi frecvenţă ca şi cîmpul electric aplicat. Partea complexă din paranteză arată că ea este întîrziată în fază faţă de E. Pentru deplasarea dielectrică se obţine din (V, 1—8) şi (VIII, 1—11)

$$\overset{*}{D} = \overset{*}{E} + 4\pi\overset{*}{P} = \left[\varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}\right] E_0 e^{j\omega t}. \qquad \text{(VIII, 2—14)}$$

Constanta complexă $\overset{*}{\varepsilon}$ este atunci dată de relaţia :

$$\overset{*}{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\,\omega t}. \qquad \text{(VIII, 2—15)}$$

Pentru a descompune constanta $\overset{*}{\varepsilon}$ în partea reală şi imaginară vom înmulţi şi împărţi termenul al doilea din dreapta egalităţii cu $(1 - j\omega t)$ cînd rezultă :

$$\overset{*}{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}(1 - j\omega t).$$

Comparînd acest rezultat cu (VIII, 1—15) se obţine :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \qquad \text{(VIII, 2—16)}$$

Relaţiile (VIII, 2—16) sînt adesea numite ecuaţiile lui Debye [1]). Ele mai pot fi scrise sub forma :

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}.$$

Reprezentînd expresiile din stînga acestor egalităţi în funcţie de $\log \omega\tau$ se obţin curbele din figura VIII—1. Maximul curbei de absorbţie (disipare) a energiei are loc cînd $\log \omega\tau = 0$.

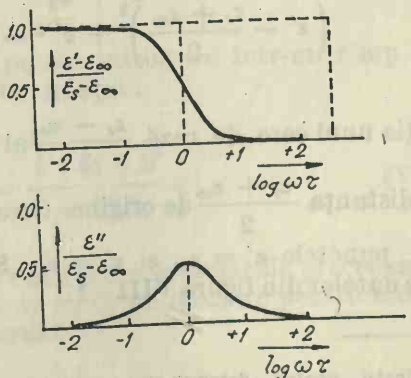


Fig. VIII—1. — Curbele de disipare a energiei.

[1]) M. Davies, „Some Electrical and Optical Aspects of Molecular Behaviour", Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt, 1965, p. 86.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Frecvența unghiulară ω_m care corespunde absorbției maxime este:

$$\omega_m = \frac{1}{\tau}. \qquad \text{(VIII, 2—17)}$$

Acest rezultat se poate obține de asemenea anulînd derivata expresiei a doua, $\frac{\partial \varepsilon''}{\partial \omega}$ din (VIII, 2—16). Introducînd condiția $\omega\tau = 1$ în (VIII, 2—16) se obțin valorile de maxim, ε'_m, ε''_m ale mărimilor ε' și ε'':

$$\varepsilon'_m = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}, \quad \varepsilon''_m = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}. \qquad \text{(VIII, 2—18)}$$

Frecvența ciclică $\nu_c = \frac{\omega_m}{2\pi}$ care corespunde la frecvența circulară de maxim ω_m este numită *frecvență critică* iar lungimea de undă în vid $\lambda_c = \frac{c}{\nu_c} = \frac{2\pi c}{\omega_m} = 2\pi c\tau$, *lungime de undă critică* (c este viteza de propagare a luminii în vid).

Curbele din figura VIII—1 sînt simetrice în raport cu $\log \omega\tau = 0$. Tot curbe simetrice se obțin reprezentînd ε' și ε'' în funcție de $\log \omega$.

Pentru a verifica valabilitatea ecuațiilor (VIII, 2—16) se determină experimental[1]) ε_s, ε_∞ și ω_m și se cercetează dacă ε' și ε'' concordă cu valorile de pe curbele obținute cu ajutorul acestor date, reprezentate în funcție de $\log \omega$. O altă metodă[2]) constă în a reprezenta, într-un plan complex, partea imaginară ε'' a constantei dielectrice complexe în funcție de partea sa reală. Eliminînd $\omega\tau$ între ecuațiile din (VIII, 2—16) rezultă:

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2. \qquad \text{(VIII, 2—19)}$$

Este ecuația unui cerc de rază $\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}$ al cărui centru se află pe axa absciselor la distanța $\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}$ de origine. Cercul se intersectează cu axa absciselor în punctele $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$ și $\varepsilon' = \varepsilon_s$. Semicercul din figura VIII—2 corespunde datelor din figura VIII—1.

---

[1]) Indicații pentru determinarea experimentală a acestor mărimi: M. DAVIES, op. cit., p. 90.

[2]) C. J. BÖTTCHER, op. cit., p. 381.

Rezultatele experimentale nu satisfac în general cerințele ecuațiilor (VIII, 2—16). De aici urmează că comportarea dielectricilor în cîmpuri alternative nu poate fi descrisă exact cu ajutorul unui singur timp de relaxare.

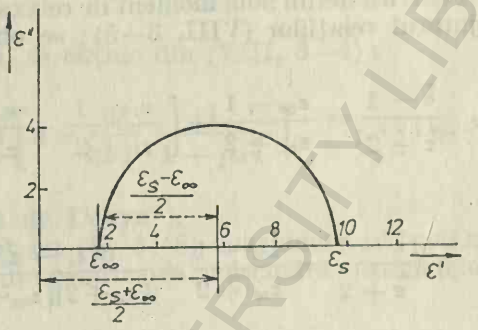


Fig. VIII—2. — Partea imaginară în funcție de ε'.

3. POLARIZAREA MOLECULARĂ ÎN CÎMP ELECTRIC ALTERNATIV

Din (VIII, 2—14) și (V, 1—11) se obține într-un cîmp alternativ:

$$\overset{*}{P} = \overset{*}{P}_\infty + \frac{\overset{*}{P}_s - \overset{*}{P}_\infty}{1 + j\omega\tau}. \qquad \text{(VIII, 3—1)}$$

Utilizînd condiția (V, 1—9), se obține din (VIII, 2—14):

$$\overset{*}{D} = [\overset{*}{D}_\infty] + \frac{\overset{*}{D}_s - \overset{*}{D}_\infty}{1 + j\omega\tau}. \qquad \text{(VIII, 3—2)}$$

Ținînd seama de (V, 2—9), se poate introduce într-un cîmp alternativ cantitatea complexă definită prin relația:

$$[\overset{*}{P}] = \frac{\overset{*}{\varepsilon} - 1}{\overset{*}{\varepsilon} + 2} [M]\rho. \qquad \text{(VIII, 3—3)}$$

Așa cum s-a introdus timpul de relaxare τ în ecuațiile precedente privind mărimile P și D, vom introduce un timp de relaxare pentru a defini polarizarea moleculară în cîmp alternativ:

$$[\overset{*}{P}] = [P_s] + \frac{[P_s] - [P_\infty]}{1 + j\omega\overset{*}{\tau}}, \qquad \text{(VIII, 3—4)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde :

$$[P_\infty] = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\frac{M}{\rho}, \quad [P_s] = \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2}\frac{M}{\rho}. \qquad \text{(VIII, 3—5)}$$

Pentru a defini noul moment de relaxare $\overset{*}{\tau}$, vom modifica (VIII, 3—4) cu ajutorul relațiilor (VIII, 3—5); se obține :

$$\frac{\overset{*}{\varepsilon} - 1}{\overset{*}{\varepsilon} + 2} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} + \left[\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\right]\frac{1}{1 + j\omega\overset{*}{\tau}} \qquad \text{(VIII, 3—6)}$$

sau :

$$\frac{\overset{*}{\varepsilon} - 1}{\overset{*}{\varepsilon} + 2} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} + \frac{3(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(\varepsilon_s + 2)(\varepsilon_\infty + 2)}\frac{1}{1 + j\omega\overset{*}{\tau}}. \qquad \text{(VIII, 3—6')}$$

Rezolvînd în raport cu $\overset{*}{\varepsilon}$, rezultă :

$$\overset{*}{\varepsilon} = \frac{\dfrac{3\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty + 2} + \dfrac{6(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(\varepsilon_s + 2)(\varepsilon_\infty + 2)}\dfrac{1}{1 + j\omega\overset{*}{\tau}}}{\dfrac{3}{\varepsilon_\infty + 2} - \dfrac{3(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(\varepsilon_s + 2)(\varepsilon_\infty + 2)}\dfrac{1}{1 + j\omega\overset{*}{\tau}}}$$

sau :

$$\overset{*}{\varepsilon} = \frac{\dfrac{\varepsilon_s}{\varepsilon_s + 2} + \dfrac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty + 2} j\omega\overset{*}{\tau}}{\dfrac{1}{\varepsilon_s + 2} + \dfrac{1}{\varepsilon_\infty + 2} j\,\omega\overset{*}{\tau}}. \qquad \text{(VIII, 3—7)}$$

Efectuînd împărțirea se obține :

$$\overset{*}{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \dfrac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_\infty + 2} j\omega\overset{*}{\tau}}. \qquad \text{(VIII, 3—8)}$$

Din compararea acestui rezultat cu (VIII, 2—15) se găsește următoarea legătură între τ și $\overset{*}{\tau}$:

$$\tau = \overset{*}{\tau}\frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_\infty + 2}. \qquad \text{(VIII, 3—9)}$$

Introducerea timpului de relaxare $\overset{*}{\tau}$, cu ajutorul ecuației (VIII, 3—4), se dovedește utilă cînd polarizarea moleculară poate fi exprimată cu aju-

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

torul cantităţilor moleculare, cum sînt polarizabilitatea şi momentul de dipol. Spre exemplu, din (V, 3—8), avem :

$$[P_\infty] = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \quad [P_s] = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right).$$

Ţinînd seama de aceste ecuaţii, se obţine din (VIII, 3—4) :

$$[\overset{*}{P}] = \frac{4\pi}{3} N \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + j\omega\overset{*}{\tau}}\right]. \qquad \text{(VIII, 3—4')}$$

Această ecuaţie a fost dedusă de Debye [1]).

Comparînd acest rezultat cu (V, 3—8) conchidem că polarizarea moleculară complexă se obţine din polarizarea moleculară statică înlocuind termenul $\frac{\mu^2}{3kT}$ prin

$$\frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + j\omega\overset{*}{\tau}}. \qquad \text{(VIII, 3—10)}$$

Timpul de relaxare $\overset{*}{\tau}$ poate fi deci numit *timp de relaxare al momentelor de dipol*.

Pentru frecvenţe suficient de coborîte, ecuaţia lui Onsager în cîmp alternativ ia forma [2]) :

$$[\overset{*}{P}] = \frac{4\pi}{3} N \left[\alpha + \frac{3\varepsilon_s(\varepsilon_\infty + 2)}{(\varepsilon_s + 2)(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)} \frac{\mu^2}{2kT} \frac{1}{j\omega\overset{*}{\tau}}\right], \qquad \text{(VIII, 3—11)}$$

în care diferitele mărimi au semnificările cunoscute.

Relaxarea dielectrică în soluţii diluate ale substanţelor polare în solvenţi nepolari se deduce plecînd de la ecuaţiile (VIII, 3—6) şi

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i n_i \left(\alpha_i + \frac{\mu_i^2}{3kT}\right), \quad \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i n_i \alpha_i, \qquad \text{(VIII, 3—12)}$$

care reprezintă ecuaţiile (V, 2—8) şi (V, 3—8) aplicate la amestecuri. Prin α_i şi μ_i s-au notat polarizabilitatea şi momentul de dipol al componentei i din amestec, iar prin n_i numărul de molecule al acestei componente. Se obţine astfel :

$$\frac{\overset{*}{\varepsilon} - 1}{\overset{*}{\varepsilon} + 2} = \frac{4\pi}{3} \left[\sum_i n_i \alpha_i + n \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + j\omega\overset{*}{\tau}}\right], \qquad \text{(VIII, 3—13)}$$

---

[1]) P. Debye, op.cit., p.104.
[2]) Demonstraţia : C.F.J. Böttcher, op. cit., p. 357.

n fiind numărul de molecule polare pe cm^3. Pentru a descompune acest rezultat în partea reală și imaginară, vom descompune mai întîi constanta dielectrică $\overset{*}{\varepsilon}$, vom face operațiile indicate în stînga egalității și vom degaja numitorul de partea imaginară, înmulțindu-l cu conjugata. Respectînd această din urmă operație și pentru al doilea termen din dreapta egalității, rezultă:

$$\frac{(\varepsilon' - j\varepsilon'' - 1)(\varepsilon' + j\varepsilon'' + 2)}{(\varepsilon' + 2)^2 + \varepsilon''^2} = \frac{4\pi}{3}\left[\sum_i n_i\alpha_i + n\frac{\mu^2}{3kT}\frac{1 - j\omega\overset{*}{\tau}}{1 + \omega^2\overset{*}{\tau}^2}\right]. \qquad \text{(VIII, 3—14)}$$

Egalînd părțile imaginare din ambii membri ai egalității, se obține:

$$\frac{3\varepsilon''}{(\varepsilon' + 2)^2 + \varepsilon''^2} = \frac{4\pi}{3} n\frac{\mu^2}{3kT}\frac{\omega\overset{*}{\tau}}{1 + \omega^2\overset{*}{\tau}^2}. \qquad \text{(VIII, 3—15)}$$

Dacă soluția este foarte diluată, ε' diferă puțin de constanta dielectrică statică ε; ε'' poate fi neglijată față de ε iar $\overset{*}{\tau}$ poate fi exprimat cu ajutorul ecuației (VIII, 3—9) în care ε_s poate fi înlocuită prin ε_∞. Deci ecuația precedentă ia forma:

$$\varepsilon'' = (\varepsilon + 2)^2 \cdot \frac{4\pi}{9} n\frac{\mu^2}{3kT}\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \qquad \text{(VIII, 3—16)}$$

Factorul de disipare $\operatorname{tg}\delta = \dfrac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ devine:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{(\varepsilon + 2)^2}{\varepsilon} \cdot \frac{4\pi}{9} n\frac{\mu^2}{3kT}\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \qquad \text{(VIII, 3—17)}$$

Și această ecuație a fost dedusă pentru prima dată de Debye [1]).

Pentru a da o idee despre valoarea timpului de relaxare vom reproduce în cele ce urmează cîteva rezultate obținute prin măsurători de pierderi dielectrice în lichide și în amestecuri de lichide. Aceste măsurători dau valorile mărimilor ε' și ε''. Reprezentînd mărimea ε'' în funcție de log ω, timpul de relaxare se determină din maximul curbei, utilizînd relația (VIII, 2—16). Alți experimentatori deduc valoarea mărimii τ din lungimea de undă critică $\lambda_c = 2\pi c\tau$, așa cum s-a arătat mai sus. În tabloul VIII—1 sînt trecute valorile timpului de relaxare τ pentru apă și cîțiva alcooli normali [2]). Discrepanțele dintre rezultate sînt determinate de dificultățile legate de măsurarea exactă a mărimilor ε' și ε''.

---

[1]) P. Debye, *Phys. Z.*, 35, 101 (1934).
[2]) C. J. F. Böttcher, op.cit., p. 383—384. Acolo este dată și bibliografia.

TABLOUL VIII—1

Timpurile de relaxare ale apei și alcoolilor normali

Compusul	t, °C	ε	ε_∞	$\tau \cdot 10^{11}$ s	t, °C	λ_c, cm	$\tau \cdot 10^{11}$ s
H_2O	19	81	1,8	0,94	20	1,8	0,96
CH_3OH	19	31,8	2,0	6,4	20	13	6,9
C_2H_5OH	26	25,8	1,85	13	20	27	14,4
nC_3H_7OH	19	21,3	3,2	32,0	20	100	53,2
nC_4H_9OH	19	19,1	3,2	64	20	125	66,5
$nC_8H_{17}OH$	25	—	2,02	133	20	330	176

Așa cum rezultă din tablou, timpul de relaxare al alcoolilor normali crește cu numărul atomilor de carbon. Această regularitate se regăsește și pentru alți compuși ai carbonului. În tabloul VIII—2 este dat timpul de relaxare al unor bromuri normale, la cîteva temperaturi. Creșterea timpului de relaxare la membrii seriei este mai puțin accentuată decît la alcooli.

TABLOUL VIII — 2

Timpul de relaxare al cîtorva bromuri. $\tau \cdot 10^{11}$ *s*

Molecula	1°C	25°C	55°C
Bromura de metil	0,52	0,38	—
„ *n*-propil	0,82	0,58	0,47
„ *n*-butil	1,12	0,87	0,64
„ *n*-amil	1,77	1,21	0,87
„ *n*-hexil	2,31	1,57	1,06
„ *n*-heptil	3,05	1,92	1,25
„ *n*-octil	3,60	2,18	1,37
„ *n*-nonil	4,84	2,85	1,58
„ *n*-decil	6,92	3,37	1,91
„ *n*-dodecil	10,20	4,89	2,44
„ *n*-tetradecil	12,40	5,38	2,81

În soluțiile combinațiilor polare, în solvenți nepolari, timpul de relaxare al substanțelor dizolvate este cu mult mai mic decît în starea lor pură. În tabloul VIII—3 sînt date pentru exemplificare valorile timpului de relaxare al alcoolilor normali în soluții diluate de benzen. Comparînd aceste date cu cele din tabloul VIII—1, observăm că în stare pură, aceleași substanțe au timp de relaxare de 10 pînă la de 100 ori mai mare decît în soluțiile lor diluate.

Această comportare pare a fi datorită faptului că în solvenții nepolari rotația moleculei polare nu este frînată prin interacția cu alte molecule similare din cauză că între ele se interpun molecule nepolare de solvent.

Să menționăm, în încheiere, că s-au făcut mai multe încercări pentru a edifica o teorie moleculară a timpului de relaxare. În teoria sa, Debye[1]) reușește să stabilească o legătură între $\overset{*}{\tau}$ și coeficientul de viscozitate η al mediului:

$$\overset{*}{\tau} = 4\pi\eta \frac{a^3}{kT}, \qquad \text{(VIII, 3—18)}$$

unde a este raza moleculei polare, presupusă sferică.

TABLOUL VIII—3

Timpul de relaxare al alcoolilor în soluții diluate de benzen. $T = 23°C$.

Molecula	$\tau \cdot 10^{11}$s
CH_3OH	0,21
C_2H_5OH	0,25
$n-C_3H_7OH$	0,29
$n-C_5H_{13}OH$	0,48
$n-C_8H_{17}OH$	0,73
$n-C_{16}H_{33}OH$	1,64

[1]) P. Debye, op. cit., p. 116.

Eyring[1]) aplicînd teoria vitezelor absolute de reacţie la fenomenele de relaxare, a stabilit următoarea formulă:

$$\overset{*}{\tau} = \frac{h}{kT} e^{\Delta \overset{*}{F}/kT}, \qquad \text{(VIII, 3—19)}$$

în care $\Delta \overset{*}{F}$ este energia de activare a fenomenului de relaxare.

Prezentarea acestor teorii îşi găseşte locul în volumul al doilea a lucrării. Aici să subliniem doar că după ambele ecuaţii, $\log \overset{*}{\tau}$ trebuie să fie o funcţie liniară de $1/T$, ceea ce, în linii generale, experienţa confirmă.

---

[1]) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, „The Theory of Rates Processes", New York —London, 1941, p. 544.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul IX

POLARIZAREA SOLIDELOR

În capitolele precedente au fost considerate cu precădere gazele, lichidele şi amestecurile de lichide. Urmează să considerăm acum polarizarea electrică a solidelor. Teoria polarizării electrice este mult mai dificilă pentru starea solidă decît pentru starea gazoasă şi lichidă. Dificultăţile încep cu determinarea cîmpului electric intern F. Metoda aplicată de Lorentz nu-şi mai poate găsi justificarea fiindcă nu toate cristalele sînt cubice iar distanţele dintre particulele din reţea fiind mici, nu se mai poate face abstracţie de interacţiile dintre ele.

Dielectricii solizi au comportări specifice, după structurile proprii. De aceea, se întîlnesc în studiul lor fenomene imposibil de găsit la gaze şi lichide: piroelectricitate, piezoelectricitate şi seignetto-electricitate.

1. CONSTANTA DIELECTRICĂ STATICĂ A SOLIDELOR

În cristalele ionice se întîlneşte un tip specific de polarizare atomică. Sub acţiunea cîmpului electric, ionii pozitivi se deplasează în raport cu ionii negativi. Are loc o „*polarizare ionică*", caracterizată printr-o constantă dielectrică cu mult mai mare decît pătratul indicelui de refracţie din domeniul vizibil: această comportare este ilustrată prin datele din tabloul IX—1.

În cristalele moleculare nepolare, polarizarea electronică şi atomică nu sînt calitativ diferite de efectele corespunzătoare din lichide. Comportarea dielectrică a solidelor din această clasă este asemănătoare comportării dielectrice a lichidelor nepolare.

La temperatura de congelare constanta dielectrică a unor asemenea lichide prezintă o uşoară creştere: numărul de molecule pe cm^3 creşte în solid şi, la fel, polarizarea pe cm^3 şi constanta dielectrică.

Mult mai interesantă este comportarea dielectrică a solidelor polare. După variaţia constantei dielectrice statice cu temperatura, solidele pot fi

TABLOUL IX—1

Constantele dielectrice şi pătratele indicilor de refracţie ai cîtorva halogenuri alcaline

Halogenura	ε	n^2
LiF	9,2	1,91
LiCl	11,05	2,68
NaCl	5,77	2,32
KCl	4,76	2,17
RbCl	5,20	2,18
NaI	6,60	2,96

împărțite în trei grupe: solide în care orientarea dipolilor moleculelor constituente dispare odată cu solidificarea lichidelor corespunzătoare; solide în care înghețarea dipolilor moleculari se produce numai la temperaturi cu mult inferioare temperaturii de solidificare și solide numite seignetto-electrice în care orientarea dipolilor este liberă, spontană. Aici

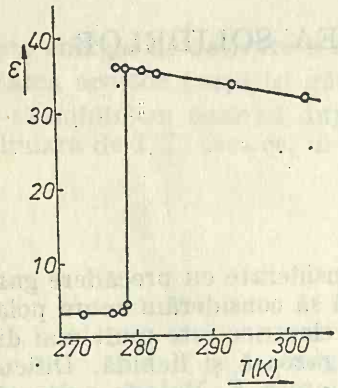


Fig. IX—1.— Variația constantei dielectrice statice a nitrobenzenului cu temperatura.

vor fi considerate numai primele două grupe, solidele seignetto-electrice urmînd să formeze obiectul unei tratări aparte.

Nitrobenzenul formează un exemplu din prima grupă. În figura IX—1 este reprezentată variația constantei sale dielectrice cu temperatura. La frecvențele cîmpului electric cuprinse între 600 și $6 \cdot 10^4 s^{-1}$, constanta dielectrică a nitrobenzenului rămîne egală cu valoarea sa statică. Din figură se vede că, la nitrobenzenul lichid, constanta dielectrică statică crește încet cu coborîrea temperaturii, comportare caracteristică pentru lichide, datorită termenului $\frac{\mu^2}{3kT}$ din expresia polarizării moleculare. La temperatura de solidificare (278,8°K) constanta dielectrică a nitrobenzenului scade brusc de la 35 la 3,5, această din urmă valoare rămînînd apoi aproape independentă de temperatură. În nitrobenzenul solid, axele dipolilor moleculari sînt fixate rigid în rețeaua cristalină din care cauză dipolii permanenți nu se mai pot orienta sub acțiunea cîmpului electric aplicat. Rotația moleculelor polare în jurul axei fixe a dipolilor poate însă continua. În solid, poate subsista numai polarizarea electronică și atomică.

O comportare identică prezintă nitrometanul: la temperatura de solidificare, de 244,6°K, constanta sa dielectrică scade de la 45,5 la 3,93, valoare care rămîne aproape invariabilă cînd temperatura scade.

Acidul clorhidric reprezintă un exemplu din a doua grupă de solide. Comportarea sa dielectrică este redată în figura IX—2. În acest caz, constanta dielectrică a lichidului crește încet odată cu coborîrea temperaturii pînă la temperatura de solidificare, de 159°K. După o mică discontinuitate la punctul de congelare, cînd constanta dielectrică crește de la 14,0 la 14,6 datorită diferenței dintre densitatea stării solide și lichide constanta dielectrică continuă să crească, pînă ce temperatura coboară

la 98,9° K. Între 159° K şi 98,9° K orientarea dipolilor în solid nu este deci împiedicată. La această din urmă temperatură constanta dielectrică a acidului clorhidric scade brusc de la 17,3 la 4. Sub temperatura de 18,9°K axele dipolilor sînt fixate în reţea şi polarizarea de orientare dispare.

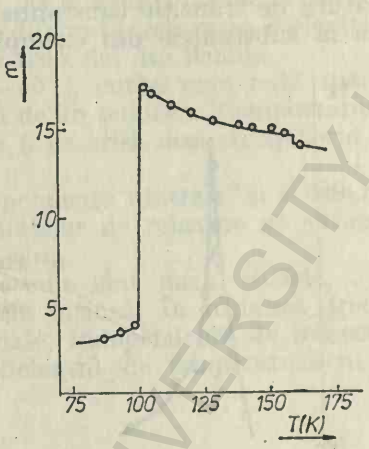


Fig. IX—2. — Variaţia constantei dielectrice statice a acidului clorhidric cu temperatura.

O comportare similară prezintă hidrogenul sulfurat, cu deosebire că între temperatura primei discontinuităţi, la 187,7°K datorită solidificării şi temperatura de 103,5°K la care se produce scăderea bruscă a constantei dielectrice, se intercalează o „tranziţie" la 126,3°K (fig. IX—3). Tranziţia

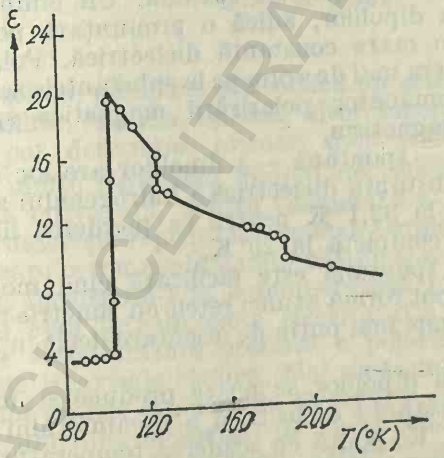


Fig. IX—3. — Variaţia constantei dielectrice statice a hidrogenului sulfurat cu temperatura.

este însoţită numai de schimbarea de reţea dar nu afectează posibilitatea de orientare a dipolilor. Numai sub 103,5° K, axele dipolilor moleculari rămîn fixe în reţea.

Acidul bromhidric are o comportare caracteristică deosebit de interesantă. Ca şi la H_2S, constanta sa dielectrică prezintă două dis-

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

continuități : una la temperatura de solidificare și o alta la o „tranziție" care are loc la 90°K. În starea lichidă și imediat după solidificare, comportarea dielectrică a acidului bromhidric nu se deosebește de a acidului clorhidric. Dar în apropiere de 90° K — de temperatura de tranziție — constanta sa dielectrică crește repede atingînd valori mari : fig. IX—4. Sub temperatura de tranziție constanta dielectrică scade repede dar nu așa brusc ca la substanțele din exemplele precedente.

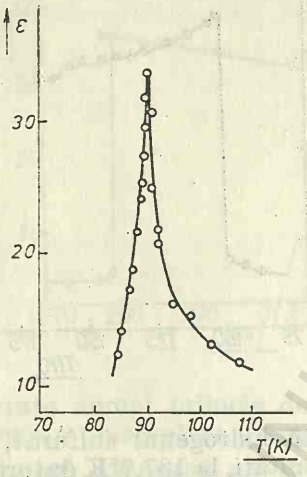


Fig. IX—4. — Variația constantei dielectrice statice a acidului bromhidric cu temperatura.

Creșterea rapidă a constantei dielectrice a acidului bromhidric în apropierea temperaturii de tranziție dovedește că, în acest domeniu de temperatură, cristalul tinde să se *polarizeze spontan*. Un cîmp relativ slab poate provoca orientarea dipolilor, adică o pronunțată polarizare moleculară, de unde rezultă o mare constantă dielectrică. Polarizarea electrică spontană o vom considera mai de aproape la substanțele seignettoelectrice. Fenomenul este asemănător polarizării magnetice spontane cunoscut sub numele de feromagnetism.

Uneori, orientarea liberă — spontană — a dipolilor are loc la temperaturi foarte joase. Astfel, constanta dielectrică a hidrogenului arseniat AsH_3 atinge valoarea maximă la 32,1° K pentru ca pierderea libertății de orientare a dipolilor să fie completă la 20° K.

Într-un solid, orientarea spontană este facilitată cînd moleculele sînt mici și aproape sferice. Ele pot forma atunci rețele cu simetrie ridicată în care energia moleculelor depinde mai puțin de orientare decît în rețelele cu simetrie mai redusă.

Totuși, orientarea liberă a dipolilor se poate produce și în cazul unor molecule mari. Astfel, constanta dielectrică a d-camforului crește sub punctul de solidificare (457° K) odată cu scăderea temperaturii, fără ca transformarea rețelei din cubică în romboedrică la 370°K să aibă vreo influență asupra fenomenului. Numai între 236 și 232°K, orientarea liberă a dipolilor încetează. Deoarece moleculele de camfor au orientare liberă sub temperatura de solidificare, căldura sa de topire este foarte mică și depresiunea crioscopică foarte mare. Această proprietate este aplicată cu succes în chimia organică la determinarea greutăților moleculare.

2. RELAXAREA DIELECTRICĂ ÎN SOLIDE

Într-un cîmp electric alternativ cu frecvenţă suficient de ridicată, solidele prezintă relaxare dielectrică. Timpul de relaxare este cu mult mai mare în solide decît în lichide, iar relaxarea începe la frecvenţe sensibil mai mici. Dar în afară de aceste diferenţe, relaxarea dielectrică în solide este în multe privinţe asemănătoare celei din lichide.

Astfel, pentru gheaţă la $-40°C$, curba care redă mărimea ε'' în funcţie de ε' este foarte apropiată de un semicerc. Comportarea dielectrică a gheţii în cîmp alternativ poate fi descrisă deci cu ajutorul unui singur timp de relaxare.

La cele mai multe solide, dependenţa dintre ε'' şi ε' este reprezentată prin arcuri de cerc. Distribuţia timpilor de relaxare se situează în jurul celei mai probabile valori $\tau_0 = 1/\omega_m$.

În unele materiale izolante cum sînt mica, sticlele,... distribuţia timpilor de relaxare este foarte întinsă. În regiunea frecvenţelor de radio, tg δ este, la aceste materiale, independentă de frecvenţă şi poate fi exprimată în funcţie de coeficientul de temperatură al mărimii ε', prin ecuaţia empirică :

$$\frac{1}{\varepsilon'}\frac{\partial \varepsilon'}{\partial T} = 0{,}06 \text{ tg } \delta. \qquad \text{(IX, 2—1)}$$

Cum tg $\delta = \dfrac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$, rezultă :

$$\frac{\partial \varepsilon'}{\partial T} = 0{,}06\,\varepsilon''. \qquad \text{(IX, 2—2)}$$

În solide, pierderea dielectrică nu este datorată atît relaxării orientării dipolilor cît, mai adesea, altor fenomene. Astfel, impurităţile din cristale pot determina pierderi dielectrice mari.

În multe materiale, timpul de relaxare este foarte mare, putînd ajunge la cîţiva ani, pentru temperatura ordinară. Deoarece timpul de relaxare descreşte repede cu creşterea temperaturii se poate obţine, uneori, o electrizare permanentă a unui baston sau a unei plăci dintr-un asemenea material, încălzindu-l la o temperatură în jurul punctului de topire şi răcindu-l apoi într-un cîmp electrostatic de cîteva zeci de mii V/cm. Obiectele astfel tratate prezintă o polaritate permanentă : ele au fost numite de Heaviside *electreţi*. Mai amănunţit, producerea şi proprietăţile electreţilor au fost studiate de Eguchi[1]) şi colaboratorii. Obişnuit, se obţin electreţi din diferite sorturi de ceară (de albine, de Carnauba), răşini, sulf, esteri şi alcooli superiori, asfalt... şi din amestecurile lor.

Diferenţa de potenţial dintre polii electretului ajunge la cîteva sute de volţi. Rezistenţa sa internă este în general foarte mare.

---

[1]) M. Eguchi, *Phil. Mag.*, 49, 175 (1925). Pentru bibliografie mai completă : J. R. Partington, op.cit. V, p. 357.

3. PIEZOELECTRICITATE. PIROELECTRICITATE. SEIGNETTO-ELECTRICITATE

Cristalele de cuarț, sare Seignette, turmalină, sulfură de zinc,... se încarcă la suprafață cu sarcini electrice cînd sînt presate în direcții determinate. Sarcinile sînt proporționale cu presiunea și dispar cînd acestea încetează. Fenomenul, numit *piezoelectricitate*, a fost descoperit de P. și J. Curie în anul 1880.

Piezoelectricitatea ia naștere atunci cînd în cristal, deformările elastice determină deplasări inegale ale centrelor de greutate ale sarcinilor pozitive și negative. Deplasările inegale se produc în cristale lipsite de simetrie : piezoelectricitatea se întîlnește la cristale fără centru de simetrie.

Cu secole înainte s-a descoperit că unele cristale, cum este turmalina, se încarcă superficial cu sarcini electrice atunci cînd sînt încălzite. Fenomenul se numește *piroelectricitate*.

Uneori, piroelectricitatea este datorată deformărilor neomogene cauzate de ridicarea temperaturii în cristalele cu simetrie redusă. În acest caz se produce, de fapt, piezoelectricitate. Cînd apare piroelectricitate reală, cristalul posedă o axă polară. Dacă acesta este format din ioni, atunci capătă o polarizare permanentă, în urma căreia apar sarcini electrice superficiale.

S-a arătat în § IX.1 că în cadrul comportării dielectrice a acidului bromhidric, apare fenomenul numit *polarizare spontană*, caracterizată printr-o creștere rapidă a constantei dielectrice. Fenomenul se produce la temperaturi joase și numai rar la temperatura ordinară sau la temperaturi mai ridicate.

Compușii care prezintă polarizare spontană pot fi cuprinși în trei grupe :

— sarea Seignette, tartrat dublu de potasiu și sodiu cu 4 molecule de apă și monohidrații mai multor tartrați micști,

— fosfatul diacid de potasiu KH_2PO_4 și mai mulți compuși izomorfi,

— titanatul de bariu și un număr de compuși cu structură asemănătoare.

Acești compuși *seignetto-electrici* prezintă un ansamblu de proprietăți dielectrice neobișnuite care caracterizează așa-numita *seignetto-electricitate*. Fenomenele au fost observate prima dată la sarea Seignette, de unde și aceste denumiri.

La temperaturi suficient de ridicate, compușii seignette-electrici se comportă normal. Dar în vecinătatea unei temperaturi caracteristice, numită *temperatură Curie*, constanta dielectrică statică, într-una sau mai multe direcții din cristal, crește repede atingînd cu scăderea temperaturii, valori extrem de mari : 1 000—10 000. Rezultă că în apropierea temperaturii Curie, cîmpuri electrice foarte mici produc o polarizare considerabilă iar la această temperatură, polarizarea se produce și sub acțiunea unui cîmp infinitezimal. La temperatura Curie începe deci *polarizarea spontană*, adică fără aplicarea unui cîmp electric exterior. Ea se dezvoltă repede, ajungînd la valori foarte mari, cînd temperatura scade sub temperatura Curie. Regiunea de temperatură în care are loc polarizarea spontană se

numeşte *regiune Curie*. Axa cristalului în direcţia căreia constanta dielectrică atinge valorile cele mai mari este numită *direcţia seignetto-electrică*.

La temperatura Curie are loc o schimbare a reţelei cristaline. Polarizarea spontană este însoţită de deformarea celulei unitare şi de coborîrea simetriei cristaline.

Valorile mari ale constantei dielectrice deasupra temperaturii Curie produc o saturaţie electrică la cîmpuri mult mai puţin intense decît în fenomenele obişnuite de saturaţie. Deplasarea dielectrică $\boldsymbol{D}$ nu mai este proporţională cu cîmpul $\boldsymbol{E}$ decît la valori foarte mici ale acestuia. Totodată, din cauza fenomenului de histeresis, $\boldsymbol{D}$ nu mai este funcţie unică de $\boldsymbol{E}$.

Constanta dielectrică ε_s a solidelor seignetto-electrice, în funcţie de temperatură, este dată de relaţia:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - \vartheta}, \qquad \text{(IX, 3—1)}$$

în care ε_0, C şi ϑ sînt constante, ultima fiind aproape egală cu temperatura Curie. Formula este asemănătoare legii lui Curie-Weiss de la feromagnetism.

Pentru concretizarea regularităţilor descrise mai sus vom considera mai de aproape cîteva exemple.

Sarea Seignette, deasupra şi sub temperatura Curie, cristalizează în sistemul rombic (grupul $D_2/222$). Deasupra regiunii Curie, celula unitară are următoarele dimensiuni: $a_0 = 11{,}9$ Å, $b_0 = 14{,}3$ Å şi $c_0 = 6{,}2$ Å. Axa a formează direcţia seignetto-electrică. În regiunea Curie sarea Seignette devine monoclinică ($C_2/2$).

În figura IX—5 sînt reprezentate constantele dielectrice ε_a, ε_b, ε_c în funcţie de temperatură. Deoarece ε_a ajunge aproape la 4 000 s-a utilizat pentru ε o scară logaritmică.

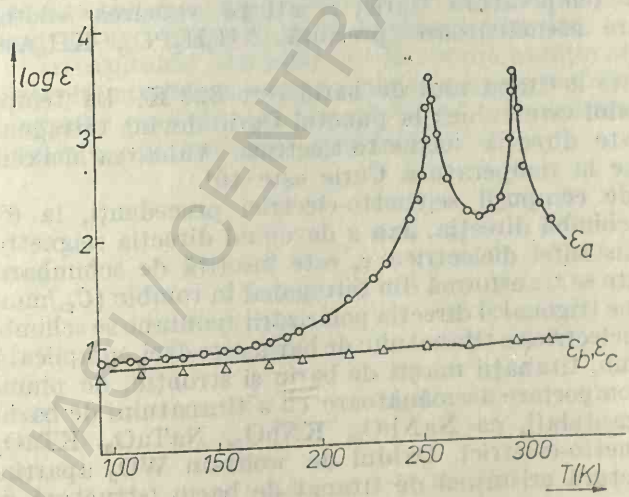


Fig. IX—5. — Log ε_a, ε_b, ε_c al sării Seignette în funcţie de temperatură.

Se vede din figură că sarea Seignette are două puncte Curie, la 253 şi la 296° K. Între aceste două temperaturi sarea Seignette prezintă polarizarea spontană. La temperaturile Curie, ε_a ajunge la 4 000 pentru

a scădea la cca 150 între aceste temperaturi. Constantele dielectrice ε_b și ε_c în direcțiile b și c nu prezintă anomalii. Între 1000 și 320°K ele cresc respectiv de la 6,0 la 10,2 și de la 5,2 la 10.

În figura IX—6 este reprezentată polarizarea P_s a sării Seignette în funcție de temperatură.

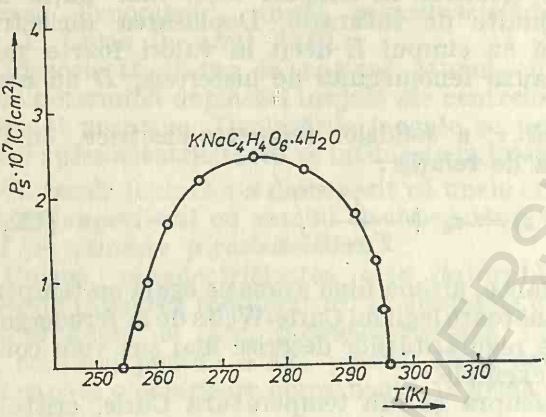


Fig. IX—6. — Polarizarea sării Seignette în funcție de temperatură.

Tartrații micști $LiNH_4C_4H_4O_6 \cdot H_2O$, $LiTlC_4H_4O_6 \cdot H_2O$ și $LiRbC_4H_4O_6 \cdot H_2O$ sînt seignetto-electrici. Cristalizează cu o singură moleculă de apă și posedă o singură temperatură Curie. În cristalul de tartrat de litiu și amoniu, axa b este direcția seignetto-electrică.

Fosfatul dihidro-monopotasic formează cristale tetragonale ($D_2/\bar{4}2m$) deasupra temperaturii Curie: 114° K. Axa c reprezintă direcția seignetto-electrică. La temperatura Curie, ε_c atinge valoarea enormă de $5 \cdot 10^4$. Comportare asemănătoare prezintă $NH_4H_2PO_4$, KH_2AsO_4 și $NH_4H_2AsO_4$.

Temperatura Curie a titanatului de bariu este 323°K. La temperaturi superioare cristalul este cubic; la punctul Curie devine tetragonal ($C_{4v}/4$ mm). Axa c este direcția seignetto-electrică. Valoarea maximă a constantei dielectrice la temperatura Curie este 10^4.

Spre deosebire de compușii seignetto-electrici precedenți, la 0°C polarizarea spontană schimbă direcția, axa a devenind direcția seignetto-electrică. Creșterea constantei dielectrice ε_a este însoțită de schimbarea structurii cristalului care se transformă din tetragonal în rombic (C_{2v}/mm). La 203°K cristalul devine trigonal și direcția polarizării spontane se schimbă din nou. Comportarea dielectrică a titanatului de bariu este deci complicată.

Titanatul de plumb, titanații micști de bariu și stronțiu, de plumb și stronțiu prezintă o comportare asemănătoare cu a titanatului de bariu. Mai mulți niobați și tantalați, ca $NaNbO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $KTaO_3$, sînt de asemenea seignetto-electrici. Oxidul de wolfram WO_3 aparține aceluiași grup cu structură cristalină de titanat de bariu (structură de perovskit, § II, 7).

Secțiunea a III-a

PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE MOLECULELOR

Imensa majoritate a substanțelor anorganice și organice posedă proprietăți magnetice. Interacțiuni magnetice există și între particulele atomice ale materiei, iar dintre rezultatele majore ale fizicii moderne este și concluzia că purtătorii microfizici ai magnetismului sînt însăși particulele elementare : electronii, protonii, neutronii și curenții formați prin mișcarea acestora.

În prezent, studiile asupra magnetismului se dezvoltă în două principale direcții. Prima se bazează pe măsurarea și aplicarea susceptibilității magnetice statice la abordarea problemelor de legătură chimică și structură moleculară. A doua direcție cuprinde rezonanța paramagnetică care se bazează pe interacția dintre momentele permanente de dipol magnetic molecular și un cîmp electromagnetic de înaltă frecvență în prezența unui cîmp magnetic static. Rezonanța se referă atît la rezonanța nucleară (RMN) cît și la rezonanța electronică (RES). În ultimele decade, rezonanța paramagnetică a devenit un instrument puternic pentru explorarea structurii moleculare și legăturii chimice.

În capitolele următoare se va acorda atenție ambelor direcții în care se dezvoltă studiul structurii moleculare prin metode magnetice. Prezentarea acestor capitole este precedată de o recapitulare succintă a cîtorva cunoștințe din domeniul magnetismului.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul X.

RECAPITULAREA UNOR CUNOȘTINȚE DESPRE MAGNETISM

În acest capitol vor fi prezentate îndeosebi chestiuni din magnetostatică. Vor fi folosite, pe cît posibil, asemănările și deosebirile dintre fenomenele electrostatice și magnetostatice.

1. CÎMPUL MAGNETIC

Prin diferite procedee se pot obține magneți permanenți artificiali. Sînt bare sau potcoave de oțel care au proprietatea de a atrage pilitură de fier. Această proprietate se manifestă numai în jurul extremităților magnetului, numite *poli magnetici*. Suspendînd bara magnetică de centrul său de greutate, una din extremități se dirijează spre nord: este *polul nord* al magnetului. Cealaltă extremitate, care se îndreaptă spre sud, reprezintă *polul* său *sud*. Experiența arată că polii cu același nume se resping, polii de nume contrar se atrag.

Pentru a calcula forțele care se exercită între magneți putem admite, prin analogie cu fenomenele din electrostatică, că la polii magneților sînt repartizate *mase magnetice*, pozitive la un pol, negative la celălalt. Se admite că masa magnetică pozitivă este repartizată la polul nord iar cea negativă, la polul sud.

Spre deosebire de masele electrice, mase magnetice izolate nu se pot obține: în oricît de multe părți s-ar secționa o bară magnetizată, se obține de fiecare dată tot un magnet. Rezultă deci că un magnet poate fi descompus într-o infinitate de dipoli magnetici elementari de mase magnetice dm_+ și dm_-. Ca și în electrostatică momentul unui dipol elementar, $d\boldsymbol{M}$, este dat de expresia:

$$d\boldsymbol{M} = dm_+ \boldsymbol{r}_+ - dm_- \boldsymbol{r}_- = dm_+ (\boldsymbol{r}_+ - \boldsymbol{r}_-), \qquad (X, 1-1)$$

asemănătoare relației (V, 1—3). Cum nu există sarcini magnetice izolate, $dm_+ = dm_-$, $dm_+ + dm_- = 0$. Lăsînd la o parte indicii și punînd $\boldsymbol{r}_+ - \boldsymbol{r}_- = \boldsymbol{r}$, expresia precedentă ia forma:

$$d\boldsymbol{M} = \boldsymbol{r} dm, \qquad (X, 1-2)$$

iar momentul magnetului, M ia valoarea:

$$M = \int r \mathrm{d}m. \qquad (X, 1-3)$$

Totodată, generalizînd relația $\mathrm{d}m_+ + \mathrm{d}m_- = 0$ se obține:

$$\int \mathrm{d}m = 0 \qquad (X, 1-4)$$

Integrala, extinsă la o parte sau la întregul volum al magnetului exprimă faptul că mase magnetice *reale* nu pot fi izolate, nu există.

În spațiul înconjurător, magneții exercită forțe asupra altor corpuri magnetizate, creează cîmpuri de forță: *cîmpuri magnetice*. Deși nu există mase magnetice izolate, procedînd ca și în electrostatică, vom presupune că forța F care într-un cîmp magnetic H acționează, *în vid*, asupra unei mase magnetice m este dată de relația:

$$F = mH. \qquad (X, 1-5)$$

Cîmpul magnetic H este un vector analog cu cîmpul electric E. Forța magnetică exercitată de cîmp asupra unui magnet este însă nulă. În adevăr, să considerăm o masă foarte mică $\mathrm{d}m$ din magnet, care să nu altereze cîmpul magnetic prin prezența sa. Forța care acționează asupra sa fiind $H\mathrm{d}m$, forța care solicită întregul magnet devine:

$$F = \int H \mathrm{d}m = H \int \mathrm{d}m. \qquad (X, 1-6)$$

Cum ultima integrală este nulă, potrivit condiției (X, 1—4), rezultă că într-un cîmp magnetic *omogen*, rezultanta forțelor care acționează asupra unui magnet este nulă. Această concluzie este confirmată de experiență.

Asupra unui magnet, cîmpul magnetic exercită un cuplu — un *moment de rotație* M_r — din a cărui valoare se pot deduce direcția și intensitatea cîmpului. Pentru a calcula momentul M_r, presupunem din nou magnetul împărțit în dipoli magnetici elementari. Fie r distanța unei mase magnetice elementare $\mathrm{d}m$ la un punct de referință oarecare. Momentul elementar de rotație $\mathrm{d}M_r$ este dat de produsul vectorial:

$$\mathrm{d}M_r = [r, \mathrm{d}m\, H] = [r\ \mathrm{d}m, H]. \qquad (X, 1-7)$$

Integrînd se obține acțiunea cîmpului asupra întregului magnet:

$$M_r = \int [r\ \mathrm{d}m, H].$$

Ținînd seama de (X, 1—3), rezultă, pentru un cîmp omogen :

$$\boldsymbol{M}_r = [\boldsymbol{M} \cdot \boldsymbol{H}]. \qquad \text{(X, 1—8)}$$

Valoarea numerică a momentului de rotație este astfel dată de expresia :

$$|M_r| = |M|\,|H| \sin \vartheta, \qquad \text{(X, 1—9)}$$

ϑ fiind unghiul dintre direcțiile (M, H). Poziția de echilibru a magnetului corespunde unghiului $\vartheta = 0$ iar valoarea maximă a momentului M_r, la $\vartheta = \frac{\pi}{2}$.

Gauss a arătat că organizînd convenabil măsurătorile[1], se pot obține, ținînd seamă de (X, 1—9), produsul $|M||H|$ și raportul $\frac{|M|}{|H|}$, din care se deduc valorile celor doi vectori $\boldsymbol{M}_r$ și $\boldsymbol{H}$.

Unitatea pentru cîmpul magnetic se numește oersted : este cîmpul care solicită unitatea de masă magnetică cu o forță de 1 dină. Unitatea de moment magnetic este momentul unui magnet care într-un cîmp de 1 oersted este supus la un cuplu de o dină-centimetru. Mai poate fi definită ca moment al unui dipol format din două mase magnetice egale cu unitatea, separate printr-o distanță de 1 cm. Unitatea de masă magnetică este masa magnetică care la o distanță de 1 cm, respinge o masă egală cu o forță de 1 dină. Aceste definiții sînt valabile în sistemul de unități C.G.S.

Potrivit ecuației (X, 1—4), în vid cîmpul magnetic H satisface ecuația :

$$\operatorname{div} H = 0. \qquad \text{(X, 1—10)}$$

În vid și în afara materiei magnetizate, cîmpul magnetic nu are regiuni de divergență. Se poate arăta de asemenea că în aceste condiții :

$$\oint \boldsymbol{H}\, \mathrm{d}\boldsymbol{s} = 0, \qquad \operatorname{rot} H = 0. \qquad \text{(X, 1—11)}$$

Aceste rezultate justifică concluzia că în vid, cîmpul magnetic derivă de la un potențial scalar Φ :

$$\boldsymbol{H} = -\operatorname{grad} \Phi. \qquad \text{(X, 1—12)}$$

Potențialul Φ se poate calcula din repartiția maselor magnetice, dată de (X, 1—10).

Conduși de analogia cu cîmpurile electrostatice, să considerăm un magnet de moment $\boldsymbol{M}$; fie $\mathrm{d}\boldsymbol{M}$ momentul unui volum elementar $\mathrm{d}\tau$. Raportul :

$$\boldsymbol{I} = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}\tau} \qquad \text{(X, 1—13)}$$

---

[1]) Pentru descrierea metodelor aplicate: *Clemens Schaefer*. op. cit., III, **1**, p. 134.

reprezintă momentul magnetic pe unitatea de volum. Este numit *magnetizare* așa cum momentul unității de volum $\boldsymbol{P}$ din electrostatică era denumit vector de polarizare. Valoarea numerică a vectorului $\boldsymbol{I}$ se numește intensitate de magnetizare.

Pentru a stabili o legătură între vectorii $\boldsymbol{I}$ și $\boldsymbol{H}$ să facem din nou apel la analogia dintre magnetostatică și electrostatică. Din ecuația (V, 1—8) și din prima ecuație (V, 1—15) rezultă, cînd $\rho = 0$:

$$\operatorname{div}(\boldsymbol{E} + 4\pi\boldsymbol{P}) = 0.$$

La această ecuație corespunde, pentru cîmpurile magnetice, în care nu există mase magnetice libere, ecuația analoagă:

$$\operatorname{div}(\boldsymbol{H} + 4\pi\boldsymbol{I}) = 0. \qquad (X, 1—14)$$

Tot astfel la ecuația (V, 1—6) corespunde ecuația:

$$I_n = \sigma, \qquad (X, 1—15)$$

I_n fiind normala vectorului $\boldsymbol{I}$ la suprafața magnetului, iar σ densitatea superficială a sarcinii magnetice.

În fig. X—1 este reprezentată traiectoria, în vid, a liniilor de cîmp (de forță) ale unei bare magnetice. Ele ies din regiunea polului nord al magnetului și se opresc în regiunea polului său sud.

Să considerăm acum cîmpul magnetic într-un *mediu* omogen. Pentru a ține seama de influența mediului vom introduce un nou vector $\boldsymbol{B}$, analog deplasării dielectrice $\boldsymbol{D}$ din electrostatică, numit *inducție magnetică*, legat de cîmpul magnetic actual $\boldsymbol{H}$, prin relația:

$$\boldsymbol{B} = \mu\boldsymbol{H}. \qquad (X, 1—16)$$

Constanta μ, numită *permeabilitate magnetică* depinde de natura mediului, ca și constanta dielectrică ε. Spre deosebire de aceasta, care era totdeauna mai mare decît unitatea, μ poate fi mai mică sau mai mare decît

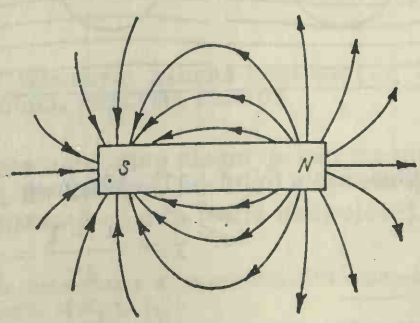


Fig. X — 1. — Liniile de cîmp, în vid, ale unei bare magnetice.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unitatea. Substanțele pentru care $\mu < 1$ se numesc *diamagnetice* iar cele pentru care $\mu > 1$, sînt numite *paramagnetice*. În tabloul X—1 sînt date valorile permeabilității magnetice ale cîtorva substanțe [1]).

Din tablou lipsesc elementele Fe, Ni, Co și aliajele lor, caracterizate printr-o mare permeabilitate magnetică, numite substanțe *feromagnetice*.

TABLOUL X—1

Permeabilitățile magnetice ale unor substanțe

Substanța	μ	Substanța	μ	Substanța	μ
Bi	$1-17{,}6\cdot10^{-5}$	Zn	$1-1{,}0\cdot10^{-5}$	Pd	$1+69{,}1\cdot10^{-5}$
Au	$1-3{,}5\cdot10^{-5}$	H_2O	$1-0{,}35\cdot10^{-5}$	NO	$1+64{,}4\cdot10^{-5}$
Hg	$1-2{,}5\cdot10^{-5}$	Aerul (1 atm)	$1+0{,}03\cdot10^{-5}$	H_2	$1-2{,}4\cdot10^{-5}$
Ag	$1-2{,}1\cdot10^{-5}$	O_2(1 atm)	$1+0{,}15\cdot10^{-5}$	N_2	$1-3{,}3\cdot10^{-5}$
Cu	$1-1{,}16\cdot10^{-5}$	Pt	$1+31{,}4\cdot10^{-5}$		

În substanțele diamagnetice cîmpul magnetic este mai mic decît era în vid, pe cînd în substanțele paramagnetice el este mai mare. În figura X—2 este reprezentat mersul liniilor de cîmp în cele două feluri de corpuri: dia- și paramagnetice.

În urma introducerii vectorului $\boldsymbol{B}$, ecuației (V, 1—8) din electrostatică îi corespunde, în magnetostatică, ecuația:

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{H} + 4\pi\boldsymbol{I}. \qquad \text{(X, 1—17)}$$

Înlocuind vectorul $\boldsymbol{B}$ prin valoarea sa din (X, 1—16), se obține din ecuația precedentă:

$$\frac{\mu - 1}{4\pi}\boldsymbol{H} = \boldsymbol{I},$$

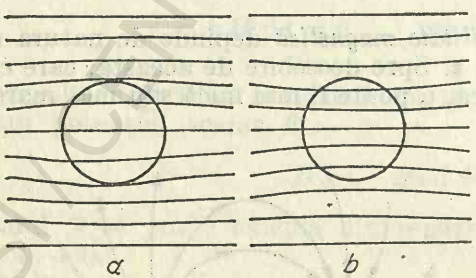


Fig. X—2. — Mersul liniilor de cîmp : *a*) în corpuri diamagnetice, *b*) în corpuri paramagnetice.

relație analoagă cu (V, 1—11). Mărimea χ definită prin relația:

$$\chi = \frac{\mu - 1}{4\pi} = \frac{I}{H}, \qquad \text{(X, 1—18)}$$

[1]) Clemens Schaefer, op. cit., III, 1, p. 138.

se numește *susceptibilitate magnetică*[1]). Pe cînd susceptibilitatea dielectrică are totdeauna valori pozitive, susceptibilitatea magnetică poate lua valori atît negative, cînd $\mu < 1$ cît și pozitive, cînd $\mu > 1$: substanțele diamagnetice au susceptibilitate magnetică negativă iar cele paramagnetice, pozitivă.

Susceptibilitatea definită mai înainte constituie susceptibilitatea magnetică de volum χ_v. În afară de aceasta mai sînt în uz susceptibilitatea gravimetrică χ_g și susceptibilitatea moleculară χ_M. Între aceste trei mărimi există relațiile:

$$\chi_g = \frac{\chi_v}{\rho}, \quad \chi_M = \chi_g M = \chi_v V, \qquad \text{(X, 1—19)}$$

în care ρ reprezintă densitatea, M greutatea moleculară, iar V volumul molecular. Așa cum rezultă din aceste relații, χ_g constituie susceptibilitatea magnetică raportată la un gram iar χ_M, la un mol-gram.

De menționat de asemenea că în lichide și solide susceptibilitatea dielectrică se află cuprinsă între 0,1 și 1, în timp ce susceptibilitatea magnetică abia ajunge la 10^{-4}.

La substanțele feromagnetice ea atinge însă valori extrem de mari dar nu păstrează valoare constantă ci variază cu cîmpul magnetic aplicat.

Substanțele *antiferomagnetice* formează, de asemenea, alături de feromagnetice, o subdiviziune a substanțelor paramagnetice. Antiferomagneticele sînt reprezentate prin oxizi și combinații complexe ale metalelor tranziționale. Susceptibilitatea lor magnetică este mai mică decît a materialelor paramagnetice normale, depinde de temperatură și uneori de intensitatea cîmpului.

În încheiere, vom reaminti încă o ecuație utilizată la descrierea fenomenologică a cîmpului magnetostatic. Lipsind sarcinile magnetice reale:

$$\operatorname{div} \boldsymbol{B} = \operatorname{div} (\mu \boldsymbol{H}) = \mu \operatorname{div} \boldsymbol{H} + (\boldsymbol{H}, \operatorname{grad} \mu) = 0,$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{H} = -\frac{\boldsymbol{H}, \operatorname{grad} \mu}{\mu} = 4\pi \rho_m. \qquad \text{(X, 1—20)}$$

Adică, acolo unde μ variază se produce densitate magnetică liberă ρ_m „indusă".

2. ACȚIUNEA CÎMPULUI MAGNETIC ASUPRA UNEI SARCINI ELECTRICE MOBILE, PRECESIA LARMOR

Pentru a determina acțiunea unui cîmp magnetic asupra unei sarcini electrice mobile se poate pleca de la legea lui Biot și Savart, valabilă nu numai în teoria acțiunii la distanță ci și în teoria cîmpului [2]). Conform

---

[1]) Pentru descrierea metodelor de determinare a susceptibilității magnetice: P. W. Selwood, „Magnetochemistry", New York, 1948, p. 1.

[2]) Clemens Schaefer, op.cit., III, 1, p. 204.

acestei legi, cîmpul magnetic d$\boldsymbol{H}$ creat de un element de curent d$\boldsymbol{s}$, la distanța $\boldsymbol{r}$ de acesta, este dat de produsul vectorial :

$$d\boldsymbol{H} = \frac{J}{cr^3}[d\boldsymbol{s}, \boldsymbol{r}], \qquad (X, 2-1)$$

în care J reprezintă intensitatea curentului, iar c viteza luminii. Cîmpul d$\boldsymbol{H}$ este deci perpendicular pe planul celor doi vectori (fig. X—3) iar valoarea sa este dată de expresia :

Fig. X—3. — Cîmpul magnetic dH creat de elementul de curent ds.

$$|d\boldsymbol{H}| = \frac{J}{c}\frac{ds}{r^2}\sin(r, s). \qquad (X, 2-2)$$

Cîmpul d$\boldsymbol{H}$ este egal totodată cu forța mecanică exercitată asupra unui pol de masă magnetică egală cu unitatea. Asupra unui pol magnetic de masă m, forța $\boldsymbol{F}'_m$ exercitată de elementul de curent devine :

$$\boldsymbol{F}'_m = \frac{Jm}{cr^3}[d\boldsymbol{s}, \boldsymbol{r}]. \qquad (X, 2-3)$$

Potrivit principiului egalității acțiunii și reacțiunii această forță este egală și opusă forței pe care cîmpul $\boldsymbol{H}$, produs de polul magnetic, o exercită asupra elementului de curent. În mărime și direcție, cîmpul $\boldsymbol{H}$ la locul elementului de curent d$\boldsymbol{s}$ este dat de legea lui Coulomb :

$$\boldsymbol{H} = -\frac{m}{\mu r^3}\boldsymbol{r}. \qquad (X, 2-4)$$

Semnul minus este datorat orientării vectorului $\boldsymbol{r}$, de la ds la polul magnetic. Pentru inducția magnetică corespunzătoare B, rezultă :

$$\boldsymbol{B} = -\frac{m}{r^3}\boldsymbol{r}. \qquad (X, 2-5)$$

Din (X, 2 — 3) și (X, 2 — 5) se obține :

$$\boldsymbol{F}'_m = -\frac{J}{c}[d\boldsymbol{s}, \boldsymbol{B}]. \qquad (X, 2-6)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Forța F_m exercitată de cîmpul H asupra elementului de curent ds fiind opusă forței F'_m, rezultă:

$$F_m = \frac{J}{c}[\mathrm{ds}\cdot B]. \qquad (X, 2-7)$$

La deducerea acestei ecuații am considerat un element liniar de curent. Această restricție nu este necesară. În adevăr, putem pune pentru un conductor oarecare:

$$J\,\mathrm{ds} = j\,\mathrm{d}\tau,$$

unde j este densitatea de curent, iar $\mathrm{d}\tau$ un element de volum. Ecuația (X, 2 — 7) devine:

$$F_m = \frac{\mathrm{d}\tau}{c}[j, B]. \qquad (X, 2-8)$$

Să presupunem acum că elementul de volum $\mathrm{d}\tau$ conține sarcini electrice la densitatea ρ și se află în mișcare cu viteza v.
Cum $j = \rho v$, obținem:

$$F_m = \frac{\rho}{c}[v, B]\,\mathrm{d}\tau. \qquad (X, 2-9)$$

Punînd $\rho\,\mathrm{d}\tau = -e$ rezultă:

$$F_m = -\frac{e}{c}[v, B]. \qquad (X, 2-10)$$

În vid sau în aer $B = H$ și ecuația devine:

$$F_m = -\frac{e}{c}[v, H]. \qquad (X, 2-11)$$

Este expresia frecvent întîlnită a forței F_m numită forță Lorentz. Deoarece forța F_m este perpendiculară pe traiectoria dată de vectorul v, cîmpul magnetic nu poate furniza energie. El poate modifica direcția vitezei v dar nu-i poate schimba valoarea și deci nici energia cinetică a sistemului.

Să considerăm acum un electron care parcurge o curbă închisă (cerc, elipsă) în jurul unei axe pe care se află centrele de forță. Electronul dintr-un hidrogenoid poate servi ca model de referință. Să examinăm perturbația pe care un cîmp magnetic o poate produce în energia sistemului și în mișcarea electronului.

BUCUREȘTI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Forța magnetică, așa cum s-a arătat mai înainte, nu poate schimba energia cinetică a electronului, de asemenea ea nu derivă de la un potențial. Ar fi de așteptat deci ca energia sistemului să nu se schimbe în urma aplicării unui cîmp magnetic. În realitate, să se observe că în decursul introducerii cîmpului magnetic are loc o variație a sa cu timpul $\frac{\partial H}{\partial t}$, de care, după a doua ecuație a lui Maxwell, se leagă o rotație a vectorului E:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial H}{\partial t} = -\operatorname{rot} E \text{ (sistemul C.G.S.).} \qquad (X, 2-12)$$

Pentru permeabilitatea magnetică μ s-a luat valoarea unitate. Această rotație electrică determină o variație de energie, dar, conform teoriei adiabatelor, traiectoria prescrisă de numele cuantice nu se schimbă. Pentru a calcula această variație vom admite, spre simplificare, o creștere uniformă a cîmpului, atingîndu-și deplina valoare după N rotații ale electronului. În ecuația lui Maxwell vom putea înlocui atunci cîtul diferențial $\frac{\partial H}{\partial t}$ prin $\frac{H}{N\tau}$, τ fiind perioada de rotație. Lucrul furnizat de cîmpul electric într-o rotație ia valoarea:

$$\frac{A}{N} = -e\oint \boldsymbol{E}\,\mathrm{d}s = -e\operatorname{rot}\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{S} = \frac{e}{c}\frac{\boldsymbol{H}}{N\tau}S, \qquad (X, 2-13)$$

A fiind lucrul total după N rotații, iar $\boldsymbol{S}$ vectorul care redă, în valoare și direcție, suprafața limitată de traiectoria electronului. După cele N rotații:

$$A = \frac{e}{c}\frac{S}{\tau}\boldsymbol{H}. \qquad (X, 2-14)$$

În locul raportului S/τ putem introduce viteza areolară $\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}$, pe care să o exprimăm prin impulsul mecanic de rotație p_φ, cînd rezultă:

$$A = \frac{e}{2mc}p_\varphi\boldsymbol{H}. \qquad (X, 2-15)$$

Dar la momentul mecanic p_φ corespunde[1]) un moment magnetic $\boldsymbol{M}$:

$$\boldsymbol{M} = -\frac{e}{2mc}p_\varphi.$$

[1]) Vol. I, 1, p. 140.

BCU MSI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Energia A legată de introducerea cîmpului magnetic H ia, astfel, valoarea :

$$A = -\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H}. \qquad (X, 2-16)$$

Este energia dipolului magnetic în cîmpul H.

Deoarece o energie potenţială a electronului în cîmp magnetic nu există, energia A nu poate fi decît cinetică. Pentru a calcula influenţa sa asupra mişcării, să raportăm mişcarea electronului la un sistem de coordonate care roteşte, faţă de un sistem inerţial[1]), cu viteza constantă $\boldsymbol{w}$. În acest caz, mişcarea electronului nu mai este o mişcare naturală liberă şi pentru menţinerea sa sînt necesare, în afara forţelor din sistemul inerţial de referinţă, forţe auxiliare : *forţele de inerţie*. Acestea sînt, forţa centrifugă $\boldsymbol{F}_{\text{cent.}}$:

$$\boldsymbol{F}_{\text{cent.}} = m\,[\boldsymbol{w}\,[\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{r}]] \qquad (X, 2-17)$$

şi forţa Coriolis $\boldsymbol{F}_{\text{cor.}}$:

$$\boldsymbol{F}_{\text{cor.}} = 2\,m\,[\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{v}], \qquad (X, 2-18)$$

$\boldsymbol{v}$ fiind viteza relativă a vectorului[2]). Dacă produsul vectorial $[\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{r}]$ este mic faţă de $\boldsymbol{v}$ din sistemul în mişcare, aşa cum este aici cazul, forţa centrifugă poate fi neglijată faţă de forţa Coriolis. La aceasta mai trebuie adăugată doar forţa $\boldsymbol{F}_m$ exercitată de cîmpul magnetic asupra electronului, dată de (X, 2 — 11). Cele două forţe se anulează, determinînd în sistemul mobil aceleaşi traiectorii pentru electron care ar exista în sistemul inerţial în absenţa cîmpului magnetic. Prin urmare :

$$\boldsymbol{F}_{\text{cor}} + \boldsymbol{F}_m = 2m\,[\boldsymbol{w}.\,\boldsymbol{v}] - \frac{e}{c}\,[\boldsymbol{v}, \boldsymbol{H}] = 0. \qquad (X, 2-19)$$

De aici :

$$\boldsymbol{w} = \frac{e}{2mc}\,\boldsymbol{H}. \qquad (X, 2-20)$$

Acest rezultat constituie *teorema lui Larmor*, care poate fi enunţată astfel : *Cîmpul magnetic nu influenţează forma traiectoriilor electronului, nici mişcarea sa pe traiectorii, nici înclinarea lor faţă de liniile de curent ci adaugă traiectoriei o* precesie *uniformă în jurul direcţiei cîmpului, a cărei viteză este dată de ecuaţia* (X, 2 — 20) : fig. X — 4. Electronul descrie în cîmpul magnetic aceeaşi traiectorie ca şi în absenţa acestuia, dar relativ la un sis-

---

[1]) Pentru detalii asupra sistemelor inerţiale : N. Bărbulescu, „Bazele fizice ale relativităţii einsteiniene", Bucureşti, 1975, p. 17.

[2]) G. Joos, „Lehrbuch der theoretischen Physik", Leipzig, 1939, p. 576.
A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien", Braunschweig, 1922, p. 364.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tem de referință care se rotește cu viteza w, dată de (X, 2 — 20). Precesia sistemului de referință și acțiunea cîmpului magnetic sînt echivalente între ele.

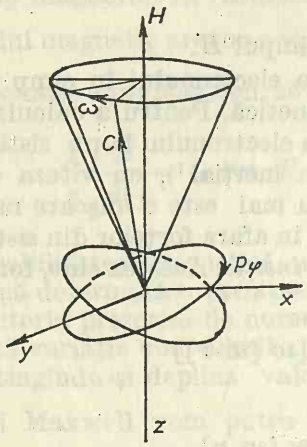


Fig. X—4. — Precesia Larmor.

Ecuația (X, 2 — 20) este valabilă și în cazul limită cînd planul traiectoriei electronului este perpendicular pe direcția cîmpului. În acest caz viteza w se adaugă simplu la viteza orbitală a electronului.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XI

SUSCEPTIBILITATEA DIAMAGNETICĂ

Diamagnetismul este datorat apariţiei unor curenţi elementari în învelişurile electronice ale atomilor din molecule, induşi de un cîmp magnetic. De aici necesitatea de a prezenta mai întîi diamagnetismul atomic şi apoi diamagnetismul molecular.

Diamagnetismul este o proprietate universală a materiei. În unele cazuri însă este acoperit de un paramagnetism mai puternic şi poate scăpa observaţiei. Poate fi uşor observat la substanţe formate din atomi, ioni sau molecule care nu posedă moment magnetic, adică se găsesc în stările S_0 sau Σ_0. Sub acţiunea unui cîmp magnetic exterior, învelişurile electronice ale atomilor, care constituie aceste substanţe, capătă, datorită precesiei Larmor, o viteză unghiulară suplimentară care le imprimă însuşiri magnetice.

1. DIAMAGNETISMUL ATOMIC ÎN TEORIA CLASICĂ

Teoria clasică a susceptibilităţii diamagnetice, pe care o vom schiţa în cele ce urmează, o datorăm lui Langevin [1]:

Să considerăm un atom din al cărui înveliş electronic, electronul i parcurge o orbită care mărgineşte o suprafaţă determinată. După concepţia clasică, sistemul este echivalent cu un magnet elementar [2], al cărui moment este:

$$\frac{e}{2c} S,$$

S fiind suprafaţa eficientă limitată de traiectoria electronului. Dacă orientăm cîmpul magnetic aplicat în direcţia z, suprafaţa S este reprezentată prin proiecţia pe planul xoy a suprafeţei mărginită de traiectorie: $S=(x^2+y^2)$. Introducînd valoarea vitezei unghiulare w din (X, 2 — 20) şi ţinînd seamă că momentul magnetic corespunzător precesiei Larmor este orientat în sens contrar cîmpului H (fig. X — 4), se obţine momentul indus μ_i:

$$\mu_i = -\frac{e^2 H}{4m c^2}(x^2 + y^2). \qquad \text{(XI, 1—1)}$$

---

[1] P. Langevin, *Ann.Chim.phys.*, **5**, 70 (1905); *J.phys.*, **4**, 678 (1905).

[2] Vol. I, 1, p. 139.

Dacă învelișul electronic conține Z electroni și admitem că direcțiile traiectoriilor lor sînt repartizate fără nici o ordine, atunci fiecăreia din mărimile $\bar{x}^2$, $\bar{y}^2$, $\bar{z}^2$ îi revine aceeași valoare medie. Deci:

$$\frac{\bar{x}^2+\bar{y}^2}{\bar{x}^2+\bar{y}^2+\bar{z}^2}=\frac{\bar{x}^2+\bar{y}^2}{\bar{r}^2}=\frac{2}{3}; \quad \bar{x}^2+\bar{y}^2=\frac{2}{3}\bar{r}^2. \qquad \text{(XI, 1—2)}$$

Pentru momentul mediu $\bar{\mu}$ indus întregului atom se obține expresia:

$$\bar{\mu}=-\frac{e^2 H}{6m c^2}\sum_Z \bar{r}^2. \qquad \text{(XI, 1—3)}$$

Înmulțind cu numărul lui Avogadro, se obține magnetizarea unui atom-gram — magnetizarea atomică I_A:

$$I_A=-\frac{e^2 H}{6m c^2}N\sum_Z \bar{r}^2. \qquad \text{(XI, 1—4)}$$

Divizînd rezultatul prin H, rezultă, prin definiție, susceptibilitatea atomică χ_a:

$$\chi_a=-\frac{e^2}{6m c^2}N\sum_Z \bar{r}^2=-2{,}83\cdot 10^{10}\sum_Z \bar{r}^2. \qquad \text{(XI, 1—5)}$$

Susceptibilitatea diamagnetică atomică depinde deci numai de numărul electronilor din atom și de razele medii ale orbitelor acestora. Ea nu depinde de temperatură. Deoarece $\bar{r}^2 \sim 10^{-16}$, susceptibilitatea atomică $\chi_a \sim 10^{-6}$, în concordanță cu ordinul de mărime găsit experimental. Teoria clasică justifică deci căutarea unor procedee pentru calculul exact al expresiei $\sum_Z \bar{r}^2$.

2. TEORIA CUANTO-MECANICĂ A DIAMAGNETISMULUI ATOMIC

Teoria cuanto-mecanică a susceptibilității magnetice a fost elaborată de Van Vleck[1]). Utilizînd teoria perturbațiilor, a obținut pentru *sisteme poliatomice* fără moment magnetic intrinsec, expresia [2]):

$$\chi_a=-\frac{e^2}{mc^2}N\sum_i\int \psi_k^0 r_i^2 \psi_k^0 \,\mathrm{d}\tau+\frac{2}{3}\sum_{i\neq k}\frac{\left[\int \psi_k^0 \sum_i \frac{e_i}{2m_i c} M_i \psi_i^0 \,\mathrm{d}\tau\right]^2}{E_i^0-E_k^0}, \qquad \text{(XI, 2—1)}$$

---

[1]) J. H. Van Vleck, „The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", Oxford, 1932.

[2]) Pentru prezentarea calculelor desfășurate: S. V. Vonsovski, „Teoria modernă a magnetismului", traducere din l. rusă, București, 1956, p. 86.

în care ψ^0 sînt funcţiile de undă neperturbate ale sistemului. Expresia $E_l^0 - E_k^0$ dă diferenţa dintre starea fundamentală k şi starea corespunzătoare excitată l ale moleculei neperturbate.

Primul termen din expresia precedentă reprezintă diamagnetismul pur al particulei. Al doilea termen redă efectul deformării norului electronic, determinată de cîmpul magnetic exterior. Calculul susceptibilităţii cu ajutorul ecuaţiei (XI, 2 — 1) presupune cunoaşterea funcţiilor de undă ψ_k^0, ψ_2^0, ... şi valorile proprii ale sistemului în absenţa cîmpului magnetic H. Deoarece aceste mărimi nu se cunosc, o evaluare a termenului al doilea din (XI, 2 — 1) nu este posibilă. De aceea, unii cercetători ignorează termenul al doilea, limitîndu-se la primul termen care, pentru un singur atom, ia forma:

$$\chi_a = -\frac{e^2}{mc^2} N \sum_Z \int \psi_k^0 \bar{r}_k^2 \psi_k^0 \, d\tau_k = -2{,}83 \cdot 10^{10} \sum_Z \int \psi_k^0 \bar{r}_k^2 \psi_k^0 \, d\tau_k. \quad \text{(XI, 2—2)}$$

Această ecuaţie duce la rezultate acceptabile dacă se asociază fiecărui electron din atom o funcţie semiempirică Slater[1]):

$$\psi(\overset{*}{n}) = \left(\frac{r}{a_0}\right)^{\overset{*}{n}-1} e^{-\frac{\overset{*}{Z}}{a_0 \overset{*}{n}} r},$$

în care se introduc mărimile $\overset{*}{Z}$ (sarcina nucleară efectivă) şi $\overset{*}{n}$ (numărul cuantic efectiv) care corespund electronului. Pentru diferiţi electroni, $\bar{r}^2$ se calculează punînd:

$$\bar{r}^2 = \int_0^\infty r^2 \, 4\pi r^2 \psi^2 \, dr \Big/ \int_0^\infty 4\pi r^2 \psi^2 \, dr, \quad \text{(XI, 2—3)}$$

integrala de la numitor asigurînd normalizarea. În locul elementului de volum $d\tau$ a fost introdusă expresia echivalentă $4\pi r^2 dr$. Integrarea se efectuează ţinînd seamă de formula:

$$\int r^n e^{-br} \, dr = \frac{n!}{b^{n+1}}, \quad \text{(XI, 2—4)}$$

în care $b = \frac{2\overset{*}{Z}}{a_0 \overset{*}{n}}$. Din integrarea numărătorului din expresia (XI, 2—3) rezultă: $n = 2(\overset{*}{n} - 1) + 4 = 2\overset{*}{n} + 2$, iar din integrarea numitorului $n = (2\overset{*}{n} - 1) + 2 = 2\overset{*}{n}$. După reducerea factorilor identici rămîne:

$$\frac{\int_0^\infty r^2 4\pi r^2 \psi^2 dr}{\int_0^\infty 4\pi r^2 \psi^2 \, dr} = \frac{(2\overset{*}{n} + 1)(2\overset{*}{n} + 2)}{\left(\frac{2\overset{*}{Z}}{a_0 \overset{*}{n}}\right)^2}.$$

[1]) Vol. I, 1, p. 425.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Media pătratului razei $\bar{r}^2$ devine deci:

$$\bar{r}^2 = a_0^2 \frac{\overset{*}{n}^2 \left(\overset{*}{n} + \frac{1}{2}\right)(\overset{*}{n}+1)}{\overset{*}{Z}^2}. \qquad \text{(XI, 2—5)}$$

Susceptibilității unui electron χ_e îi revine astfel expresia:

$$\chi_e = -2{,}83\cdot 10^{10}\,(0{,}529\cdot 10^{-8})^2 \frac{\overset{*}{n}^2 \left(\overset{*}{n} + \frac{1}{2}\right)(\overset{*}{n}+1)}{\overset{*}{Z}^2} = \qquad \text{(XI, 2—6)}$$

$$= -0{,}791\cdot 10^{-6} \frac{\overset{*}{n}^2 \left(\overset{*}{n} + \frac{1}{2}\right)(\overset{*}{n}+1)}{\overset{*}{Z}^2}.$$

Slater[1]) atribuie aceeași sarcină nucleară tuturor electronilor dintr-o grupă principală; Angus [2]) atribuie valori diferite subgrupelor s și p. Diferențele dintre rezultatele obținute prin cele două procedee sînt în general mici.

Calculul sumei $\Sigma \bar{r}^2$ poate fi ocolit, asociind ecuația (XI, 1 — 4) cu polarizabilitatea atomică α. Utilizînd o metodă variațională cuantomecanică aproximativă, Kirkwood [3]) a arătat că pentru sisteme cu simetrie radială care conțin Z electroni este valabilă relația:

$$\alpha = \frac{4}{9Za_0} \left| \sum_z \bar{r}^2 \right|^2, \qquad \text{(XI, 2—7)}$$

unde a_0 este raza Bohr ca și mai sus. Din (XI, 1 — 4) și (XI, 2 — 7) rezultă:

$$\chi_a = -\frac{e^2 \sqrt{a_0}}{4m\,c^2} \sqrt{Z\alpha} = -3{,}11\cdot 10^6 \sqrt{Z\alpha}. \qquad \text{(XI, 2—8)}$$

Ecuația (XI, 2 — 8), dedusă în același timp de Vinti [4]) este valabilă numai pentru atomi și ioni, pentru care este valabilă și teorema lui Larmor.

Formulele susceptibilității diamagnetice, deduse mai sus, își pot găsi aplicarea în primul rînd la gazele rare ale căror molecule, avînd simetrie sferică, au un paramagnetism nul. În tabloul XI—1 sînt redate rezultatele experimentale [5]) ale susceptibilității atomice pentru gazele rare, precum și valorile acesteia calculate cu ajutorul ecuațiilor menționate mai înainte.

---

[1]) J. C. Slater, *Phys.Rev.*, **32**, 349 (1923).
[2]) W. R. Angus, *Ann.Exp.*, **38**, 44 (1941).
[3]) J. C. Kirkwood, *Phys. Z.*, **33**, 57 (1932).
[4]) I. P. Vinti, *Phys.Rev.*, **41**, 813 (1932).
[5]) C. Barter, R. G. Meisenheimer, D. P. Stevenson, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1312 (1960). Pentru date anterioare: P. W. Selwood, op.cit., 34.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din tabloul XI — 1 rezultă că cea mai bună concordanţă cu datele experimentale prezintă valorile susceptibilităţii calculate cu ajutorul formulei lui Kirkwood-Vinti.

TABLOUL XI — 1

Susceptibilitatea atomică a gazelor rare: $\chi_a \cdot 10^6$

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Experimental	−2,02	−6,96	−19,2	29,0	−45,5
Calculat de:					
Slater (ec. (XI, 2—6))	−1,85	−5,7	−18,9	−31,7	−48,0
Angus (ec. (XI, 2—6))	−1,68	−5,1	−16,7	−29,3	−44,8
Kirkood (ec. (XI, 2—8))	−1,99	−6,2	−16,9	−29,65	−46,0

3. DIAMAGNETISMUL IONIC

Vom considera aici numai ionii al căror înveliş electronic nu are moment magnetic. Compuşii ionici corespunzători, gazoşi, lichizi sau solizi, în care ionii îşi pot păstra individualitatea, sînt diamagnetici.

Dacă ionii ar fi absolut rigizi şi în compuşii lor şi-ar păstra individualitatea nealterată, atunci susceptibilitatea compuşilor s-ar compune aditiv din susceptibilităţile ionilor constituenţi:

$$\chi = \chi_{d+} + \chi_{d-}, \qquad \text{(XI, 3—1)}$$

χ_{d+} şi χ_{d-} fiind susceptibilitatea Langevin a cationului şi a anionului. În urma interacţiilor electrice dintre ioni, simetria sferică a învelişului electronic se pierde şi apare un paramagnetism Van Vleck χ_p (membrul al doilea din dreapta ecuaţiei (XI, 2 — 1)) care se suprapune peste diamagnetismul Langevin χ_d, aşa că susceptibilitatea compusului ia forma:

$$\chi = \chi_d + \chi_p. \qquad \text{(XI, 3—2)}$$

Numai componenta diamagnetică χ_d poate fi reprezentată prin suma susceptibilităţilor Langevin ale ionilor:

$$\chi_d = \chi_{d+} + \chi_{d-}. \qquad \text{(XI, 3—3)}$$

Paramagnetismul Van Vleck, rezultat din interacţiile ionice a fost numit de Dorfman [1]) *paramagnetism indus*. Legătura ionică fiind în general parţial covalentă, combinaţiile ionice posedă, datorită acestui fapt, un al doilea paramagnetism Van Vleck — *paramagnetism intrinsec*.

Pentru a deduce susceptibilităţile individuale ale ionilor trebuie corectată mai întîi susceptibilitatea χ, măsurată experimental a combinaţiei ionice, diminuînd-o cu susceptibilitatea paramagnetică χ_p, conform

[1]) Ya. G. Dorfman: „Diamagnetism and Chemical Bond", traducere din l. rusă, London, 1965, p. 45. După această lucrare ne conducem în mare măsură la întocmirea acestui capitol.

ecuației (XI, 3 — 2). Valorile experimentale ale susceptibilității pot fi obținute din măsurători efectuate fie asupra soluțiilor apoase ale combinațiilor, fie asupra cristalelor acestora. În primul caz, susceptibilitatea combinației ionice se obține scăzînd susceptibilitatea apei din susceptibilitatea soluției. Metoda nu poate fi exactă fiindcă susceptibilitatea apei scade în prezența ionilor și cu atît mai accentuat cu cît raza acestora este mai mică, afectînd astfel rezultatele experimentale de serioase incertitudini. De aceea sînt de preferat, ca puncte de plecare, susceptibilitățile măsurate la cristale.

Ecuația lui Kirkwood păstrîndu-și valabilitatea și pentru sisteme poliatomice, poate fi utilizată pentru determinarea susceptibilității χ_d (polarizabilitatea α se obține din refracția moleculară). Din diferența $\chi - \chi_d$ se pot deduce valorile corespunzătoare ale paramagnetismului Van Vleck.

În tabloul XI — 2 sînt date susceptibilitățile experimentale (coloana a III-a) ale cristalelor de halogenuri alcaline precum și susceptibilitățile χ_d (coloana a IV-a). Diferențele din ultima coloană reprezintă susceptibilitatea χ_p.

TABLOUL XI — 2

Susceptibilitatea halogenurilor alcaline în stare cristalină [1])

Substanța	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
LiF	0,93	10,1	10,4	0,3
NaF	1,19	15,6	15,4	0
KF	2,06	23,6	23,7	0
RbF	2,69	31,9	34,6	2,7
CsF	3,82	44,5	48,5	4,0
LiCl	3,02	24,3	24,3	0
NaCl	3,5	30,3	30,4	0
KCl	4,3	38,7	39,0	0,3
RbCl	5,0	46,0	51,0	5,0
CsCl	6,05	56,7	65,0	8,3
LiBr	4,2	34,7	39,0	4,5
NaBr	4,57	42,1	45,4	3,3
KBr	5,5	49,17	54,3	4,83
RbBr	6,4	56,4	65,0	8,6
CsBr	7,5	67,2	79,0	12,8
LiI	6,35	50,0	58,3	8,3
NaI	6,84	57,0	64,0	7,0
KI	7.766	63,8	73,5	9,7
RbI	8,41	69,6—72,2	87,0	14,8—17,4
CsI	9,77	82,6	101,0	18,4

Din tablou se vede că pentru același anion, χ_p crește cu numărul atomic al cationului iar pentru același cation, cu numărul atomic al anionului. În seria LiF, LiCl, ..., LiI, deformarea învelișului electronic are loc

[1]) Ya. G. Dorfman, op. cit. p. 49.

la anioni, în seria LiF, NaF... la cationi iar în compuşi ca RbBr, RbI, CsBr şi CsI, are loc deformarea mutuală a ambilor ioni.

Din susceptibilităţile diamagnetice χ_d ale sărurilor din tabloul XI — 2, obţinute cu ajutorul formulei lui Kirkwood, se pot determina susceptibilităţile individuale χ_{d+} şi χ_{d-} ale ionilor. În acest scop se pot urma două căi: directa desfacere a susceptibilităţii χ_d în χ_{d+} şi χ_{d-} sau desfacerea mai întîi a polarizabilităţii α în α_+, α_-, urmată de aplicarea relaţiei lui Kirkwood pentru fiecare ion. Calculele cele mai sigure s-au efectuat pentru Li^+, a cărui polarizabilitate α_+ şi susceptibilitate χ_{d+} au fost luate ca bază de plecare. Aplicînd apoi consecvent principiul aditivităţii se obţin două serii de valori: χ'_d în urma utilizării polarizabilităţilor şi χ''_d, deduse cu ajutorul susceptibilităţii χ_{d+} a ionului de litiu.

În tabloul XI — 3 sînt date polarizabilităţile şi susceptibilităţile χ'_d, χ''_d, valoarea lor medie $\chi_{d\,med.}$, precum şi două serii de valori deduse prin calcul de Slater [1]) şi Angus [2]).

TABLOUL XI — 3

Susceptibilităţile individuale ale cîtorva ioni [3])

Ionul	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
$\alpha \cdot 10^{24}$	0,025	0,3	−1,11	1,79	2,92	0,91	3,2	4,4	6,5
$\chi'_d \cdot 10^6$	−0,7	−5,38	−13,95	−25,0	−39,0	−9,3	−23,6	−3,92	−58,3
$\chi''_d\ 10^6$	−0,7	−5,8	−14,1	−27,2	−38,9	−9,6	−24,6	−39,8	−59,8
$\chi_{d.\,med.} \cdot 10^6$	−0,7	−5,6	−14,0	−26,1	−39,0	−9,5	−24,1	−39,5	−59,0
$\chi_d \cdot 10^6$ (Slater)	−0,665	4,17	−14,40	−25,81	−39,57	−8,30	−25,79	−40,01	−59,83
$\chi_d \cdot 10^6$ (Angus)	−0,665	−3,74	−13,06	−24,01	−37,21	−7,25	−22,86	−36,65	−55,32

Cele mai multe valori ale $\chi_{d\,med.}$ cad între valorile calculate de Slater şi Angus. Valorile medii $\chi_{d\,med.}$ pot fi privite drept cele mai exacte componente Langevin χ_d ale susceptibilităţii ionilor din tablou.

Urmînd procedeele schiţate mai sus au fost evaluate susceptibilităţile χ_d ale halogenurilor alcalino-pămîntoase şi ale cationilor Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++} şi Ba^{++}, ale combinaţiilor formate din ioni moleculari (halogenuri de amoniu, nitraţi alcalini, carbonaţi alcalino-pămîntoşi şi sulfaţi alcalini şi alcalino-pămîntoşi) [4]).

În tabloul XI — 4 sînt date susceptibilităţile cîtorva oxizi. La oxizii elementelor alcalino-pămîntoase susceptibilitatea paramagnetică χ_p creşte odată cu accentuarea caracterului ionic pe cînd la oxizii elementelor din

---

1) J. C. Slater, op. cit., p. 349.
2) W. R. Angus, *Proc. Roy. Soc.*, A 136, 569 (1932).
3) Ya. G. Dorfman, op. cit., p. 51. Date anterioare: P. W. Selwood, op. cit., p. 36.
4) Ya. G. Dorfman, op. cit., p. 52—65.

grupa a II-a B (Zn, Cd, Hg), χ_p prezintă o variație contrară : susceptibilitatea paramagnetică nu poate constitui un criteriu pentru polaritatea legăturii.

TABLOUL XI – 4

Susceptibilitățile cîtorva oxizi

Oxidul	$\alpha \cdot 10^{24}$	$\chi_d \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
MgO	1,8	−18,4	−10,2	8,2
CaO	2,96	−28,3	−15,0	13,3
SrO	3,5	−35,9	—	—
BaO	5,3	−57,0	−29,1	27,9
ZnO	2,94	−32,7	−25,0	7,7
CdO	4,0	−46,2	−30,0	16,2
HgO	4,92	−67,4	−44,4	23,0

4. DIAMAGNETISMUL METALIC

Un grup important de metale sînt diamagnetice. În tabloul XI—5 sînt date aceste metale și valorile susceptibilităților lor atomice [1]). Dintre metalele diamagnetice, bismutul se remarcă prin valoarea mare a susceptibilității sale, prin variația acesteia cu temperatura și dependența sa, la temperaturi joase, de cîmpul magnetic.

TABLOUL XI – 5

Susceptibilitatea atomică a metalelor diamagnetice. $T = 20°C$

Metalul	$\chi_a \cdot 10^6$	Metalul	$\chi_a \cdot 10^6$
Cupru	− 5,4	Indiu	− 12,36
Argint	−21,56	Taliu	− 49,05
Aur	−29,59	Germaniu	− 8,9
Beriliu	− 9,02	Plumb	− 24,86
Zinc	−10,26	Arsen	− 5,5
Cadmiu	−19,6	Stibiu	−107
Mercur	−33,8	Bismut	−265
Bor	− 6,7	Seleniu	− 26,5
Galiu	−16,8	Telur	−10,8

Într-un domeniu larg de temperatură, susceptibilitatea atomică a bismutului poate fi reprezentată prin ecuația :

$$\chi_a\ (T) = \chi_a\ (T_0) + \alpha(T - T_0). \qquad (XI, 4—1)$$

La temperatura de topire (271°C), χ_a scade brusc de la $-213 \cdot 10^{-6}$ la $-17 \cdot 10^{-6}$. Filmele subțiri de bismut, obținute prin evaporare, prezintă un diamagnetic ceva mai mic decît bismutul masiv.

[1]) S. V. Vonsovski, op. cit., p. 96 ; P. W. Selwood, op. cit., p. 185—205.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Susceptibilitatea atomică a metalelor este în general mai mică în valoare absolută decît a ionilor lor, dedusă din măsurători efectuate asupra cristalelor sau asupra soluțiilor sărurilor lor : $|\chi_{a\,met}| < |\chi_{a\,ion}|$. Astfel, la cupru, $\chi_{a\,Cu} = -5{,}4 \cdot 10^{-6}$ pe cînd $\chi_{a\,Cu+} = -18{,}0 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{a\,Ag} = -21{,}56 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{a\,Ag+} = -31{,}0 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{a\,Au} = -29{,}59 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{a\,Au+} = -45{,}8 \cdot 10^{-6}$.

În principiu, la diamagnetismul metalelor în stare solidă și lichidă, contribuie ionii metalici și electronii de valență. Aceștia formează în rețeaua cristalină metalică „gazul electronic", căruia metalul îi datorează *conductibilitatea sa electrică*. După mecanica statistică clasică, susceptibilitatea diamagnetică a gazului electronic dintr-un volum metalic finit ar trebui să fie egală cu zero.

În adevăr, energia unității de volum dintr-un metal, într-un cîmp magnetic $\boldsymbol{H}$ este :

$$\frac{E}{V} = -\boldsymbol{I}.\boldsymbol{H}, \qquad \text{(XI, 4—2)}$$

V fiind volumul atomic al porțiunii de metal, iar $\boldsymbol{I}$ magnetizarea unității de volum. La o variație $\Delta\boldsymbol{H}$ a cîmpului corespunde variația ΔE a energiei :

$$\frac{\Delta E}{V} = -\boldsymbol{I}\cdot\Delta\boldsymbol{H} = -\chi\boldsymbol{H}\cdot\Delta\boldsymbol{H},$$

deoarece $\boldsymbol{I} = \chi\boldsymbol{H}$. Deci :

$$\chi = -\frac{1}{VH}\cdot\frac{\partial E}{\partial H}. \qquad \text{(XI, 4—3)}$$

În mecanica statistică clasică, energia E a N particule libere, cum sînt considerați electronii, este dată de relația[1]) :

$$E = N\frac{\Sigma\varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\Sigma e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}},$$

ε_i fiind energia unei particule. Suma de la numitor reprezintă suma de stare sau *funcția de partiție* Z. Din această relație rezultă :

$$\frac{\partial E}{\partial H} = N\frac{\Sigma\frac{\partial\varepsilon_i}{\partial H}e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} = -NkT\frac{\partial \ln Z}{\partial H}. \qquad \text{(XI, 4—4)}$$

Deci :

$$\chi = \frac{NkT}{VH}\frac{\partial \ln Z}{\partial H}. \qquad \text{(XI, 4—5)}$$

[1]) Vol. II, 1, Secțiunea II, § V, 4.

Cum însă energia liberă F a sistemului este dată de relația [1])

$$F = -NkT \ln Z,$$

se obține rezultatul final:

$$\chi = -\frac{1}{VH}\frac{\partial F}{\partial H}. \qquad \text{(XI, 4—6)}$$

Dar așa cum s-a arătat în § X, 2, un cîmp magnetic poate schimba direcția traiectoriei unei sarcini dar nu-i schimbă viteza. Distribuția stărilor de energie nu este deci alterată de cîmpul magnetic. În acest caz:

$$\frac{\partial F}{\partial H} = 0 \qquad \text{(XI, 4—7)}$$

și deci susceptibilitatea este nulă.

Intuitiv, dispariția diamagnetismului se explică prin aceea că momentul diamagnetic al electronilor din interiorul porțiunii de metal, indus de cîmpul magnetic exterior, este compensat de momentul invers al „traiectoriilor frînate" ale electronilor care suferă reflexii la suprafața care mărginește proba.

Landau [2]) a arătat însă că acest rezultat nu este valabil în mecanica cuantică. Sub acțiunea unui cîmp magnetic, electronii din gazul de electroni liberi își curbează traiectoriile rectilinii iar proiecția mișcării lor pe un plan perpendicular pe direcția cîmpului are forma unor cercuri închise, adică un caracter periodic. Cum în mecanica cuantică, mișcările periodice se cuantifică, odată cu aplicarea cîmpului magnetic, electronii liberi își modifică energia, apărînd astfel un efect diamagnetic diferit de zero. Calculele [3]) conduc la rezultatul:

$$\chi_d = -\frac{4\pi m\mu_B^2}{3h^2}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3}, \qquad \text{(XI, 4—8)}$$

în care n reprezintă numărul electronilor liberi în unitatea de volum, iar μ_B magnetonul lui Bohr. Celelalte mărimi au semnificările cunoscute.

Peierls [4]) a extins teoria diamagnetismului metalic al electronilor de valență la cazul cînd aceștia sînt cvasilegați. În acest caz există trei contribuții la susceptibilitatea diamagnetică dintre care, primelor două le revin expresiile [5]):

$$\chi_d^{(1)} = -\frac{e^2}{6mc^2}n\bar{r}^2, \qquad \text{(XI, 4—9)}$$

$$\chi_d^{(2)} = \frac{e^2}{12\,h^2c^2}\int\left[\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y}\right)^2\right]\frac{dS}{(\text{grad}\,E)}. \qquad \text{(XI, 4—10)}$$

---

[1]) Vol, II, 1, Secțiunea II, § VII. 1

[2]) L. Landau, *Z. Physik*, **64**, 629 (1930).

[3]) Pentru efectuarea calculelor: V. N. Vonsovski, op. cit. p. 97—100; F. Seitz, „The modern Theory of Solids", New York-London, 1940, p. 583.

[4]) R. Peierls, *Z. Physik*, **81**, 186 (1933).

[5]) Calcule desfășurate: F. Seitz, op. cit., p. 590—595.

Prima contribuție $\chi_d^{(1)}$ reprezintă suma susceptibilităților diamagnetice ale ionilor. A doua contribuție $\chi_d^{(2)}$ este datorată electronilor de valență cvasilegați. Integrala din (XI, 4—10) se extinde la suprafața S a regiunii umplută cu electroni: E reprezintă energia electronului iar k_x, k_y, k_z proiecțiile cvasi impulsurilor; cîmpul magnetic exterior are direcția axei z. Cînd axa z este paralelă cu axa principală a cristalului energia E are forma:

$$E(k) = \frac{h^2}{2m}(\alpha_1 k_x^2 + \alpha_1 k_y^2 + \alpha_3 k_z^2), \qquad \text{(XI, 4—11)}$$

α_1 și α_3 fiind rapoartele dintre masa electronului și masa sa efectivă[1]) în direcția normală la axa principală și de-a lungul acesteia. Pentru electronii liberi:

$$E(k) = \frac{h^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \qquad \text{(XI, 4—12)}$$

și ecuația (XI, 4—10) se reduce la formula lui Landau (XI, 4—8) iar energia devine:

$$E = \frac{h^2}{2m}k^2. \qquad \text{(XI, 4—13)}$$

A treia contribuție $\chi^{(3)}$ la susceptibilitatea diamagnetică nu are analog nici în modelul electronilor liberi nici în al electronilor legați. Valoarea sa poate fi exprimată în funcție de $\chi_d^{(1)}$ prin relația:

$$\chi_d^{(3)} \sim \frac{m}{\overset{*}{m}}\chi_d^{(1)}, \qquad \text{(XI, 4—14)}$$

în care m este masa reală iar $\overset{*}{m}$ masa efectivă[1]) a electronului. În cazul electronilor liberi sau puternic legați $\chi_d^{(3)} \sim 0$.

Ecuația (XI, 4—10) a fost utilizată pentru a explica marea susceptibilitate diamagnetică a metalelor alcaline și îndeosebi a bismutului precum și fluctuațiile susceptibilității diamagnetice, sub acțiunea cîmpului magnetic, a bismutului și a altor elemente[2]), la temperaturi joase.

5. DIAMAGNETISMUL MOLECULAR

Mai multe teorii au fost elaborate privind diamagnetismul molecular, începînd cu tratarea cuanto-mecanică a lui Van Vleck bazată pe metoda perturbațiilor[3]), pînă la teoriile recente bazate pe funcțiile de undă self-consistente.

---

[1]) Apendice IX.

[2]) F. Seitz, op. cit., p. 595; V. N. Vonsovski, op. cit., p. 105; în aceste lucrări sînt date și indicațiile bibliografice.

[3]) Vol. I, 1, p. 315.

Teoria lui Van Vleck conduce la ecuația (XI, 2—1) care conține doi termeni. Primul termen, obișnuit numit termen diamagnetic, corespunde diamagnetismului lui Langevin:

$$\chi_d = -\frac{e^2}{6mc^2} N\Sigma\bar{r}^2.$$

Așa cum s-a arătat în § XI. 1, este unica contribuție la diamagnetismul atomilor izolați.

Al doilea termen provine din acțiunea cîmpului magnetic asupra moleculei și reprezintă paramagnetismul independent de temperatură. Ecuația a fost mai întîi utilizată de Van Vleck și Frank [1]) pentru a calcula susceptibilitatea magnetică a moleculei de H_2.

Cele mai exacte calcule după metoda lui Van Vleck au fost efectuate pentru H_2 de Witmer [2]). Utilizînd ca funcție primitivă de undă funcția de undă a lui James și Coolidge [3]) și variația de energie $E_l - E_k$ din lucrarea lui Van Vleck și Frank, a dedus pentru H_2 o susceptibilitate egală cu $-3{,}8$ u.e.m., în bun acord cu valoarea experimentală, de $-3{,}94$ u.e.m.

Calcule teoretice după această metodă au fost efectuate de asemenea pentru moleculele N_2 și CH_4 [4]).

O altă metodă cuanto-mecanică pentru calculul susceptibilității moleculare se bazează pe *metoda variațională* [5]). Funcția de undă în prezența cîmpului magnetic H este scrisă sub forma:

$$\psi = \psi_0 + H \cdot \psi_1. \qquad \text{(XI, 5—1)}$$

Se obțin valori aproximative pentru χ, alegînd convenabil funcțiile ψ_0 și ψ_1, și supunînd energia la condiții de minim în raport cu parametrii conținuți în aceste funcții.

Tillieu și Guy [6]) au propus funcții de variație de forma:

$$\psi = \psi_0(1 + i\boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{g}), \qquad \text{(XI, 5—2)}$$

unde vectorul $\boldsymbol{g}$ este o funcție de coordonatele electronului care urmează să fie determinată prin metode variaționale. Dacă cîmpul magnetic exterior este orientat în direcția axei z, ecuația precedentă devine

$$\psi = \psi_0 (1 + i H_z g_z). \qquad \text{(XI, 5—3)}$$

Pentru a calcula susceptibilitatea moleculei H_2, Tillieu și Guy au înlocuit componenta g_z prin expresia:

$$g_z = ax + bxy, \qquad \text{(XI, 5—4)}$$

---

[1]) J. H. Van Vleck, A. Frank, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **15**, 539 (1929).
[2]) E. Witmer, *Phys. Rev.*, **48**, 380 (1935); **51**, 383 (1937).
[3]) Vol. I, 1, p. 384.
[4]) Indicații bibliografice complete: „M. T. P. International Review of Science": „Physical Chemistry", 2, 1972, p. 93. Capitolul redactat de R. Ditchfield.
[5]) Vol. I, 1, p. 322.
[6]) J. Tillieu, J. Guy, *Compt. rend.*, **239**, 1203 (1934).

în care parametrii a și b sînt determinați prin condițiile variaționale: $\frac{\partial E}{\partial a} = \frac{\partial E}{\partial b} = 0$. Dacă se alege originea axelor de coordonate în centrul distribuției electronice, sistemul celor 2 electroni din H_2 conduce la rezultatele:

$$\chi_{zz} = -\frac{e^2}{4mc^2} N \left[\bar{x}^2 + \bar{y}^2 - \frac{\bar{x}^2 - \bar{y}^2}{\bar{x}^2 + \bar{y}^2} \right]. \qquad \text{(XI, 5—5)}$$

Gans și Mrowka [1]) au arătat că și susceptibilitatea magnetică a moleculelor poliatomice poate fi aproximată prin ecuații similare:

$$\chi_{xx} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} k \left[\bar{x}^2 + \bar{z}^2 - \frac{\bar{y}^2 - \bar{z}^2}{\bar{y}^2 + \bar{z}^2} \right],$$

$$\chi_{yy} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} k \left[\bar{z}^2 + \bar{x}^2 - \frac{\bar{z}^2 - \bar{x}^2}{\bar{z}^2 + \bar{x}^2} \right], \qquad \text{(XI, 5—6)}$$

$$\chi_{zz} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} k \left[\bar{x}^2 + \bar{y}^2 - \frac{\bar{x}^2 - \bar{y}^2}{\bar{x}^2 + \bar{y}^2} \right],$$

în care:

$$\bar{x}^2 = \frac{1}{k} \sum_1^k x_k^2, \quad \bar{y}^2 = \frac{1}{k} \sum_1^k \bar{y}_k^2, \quad \bar{z}_k^2 = \frac{1}{k} \sum_1^k \bar{z}_k^2,$$

k fiind numărul total de electroni din moleculă iar x, y, z distanțele de la axa de precesie. Ecuațiile conțin două părți. Primele:

$$\chi_{d_{xx}} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} k[\bar{y}^2 + \bar{z}^2]; \quad \chi_{d_{yy}} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} k[\bar{z}^2 + \bar{x}^2];$$

$$\chi_{d_{zz}} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} [\bar{x}^2 + \bar{y}^2] \qquad \text{(XI, 5—7)}$$

reprezintă susceptibilitatea diamagnetică, iar celelalte:

$$\chi_{p_{xx}} = \frac{Ne^2}{4mc^2} k \frac{\bar{y}^2 - \bar{z}^2}{\bar{y}^2 + \bar{z}^2}; \quad \chi_{p_{yy}} = \frac{Ne^2}{4mc^2} k \frac{\bar{z}^2 - \bar{x}^2}{\bar{z}^2 + \bar{x}^2};$$

$$\chi_{p_{zz}} = \frac{Ne^2}{4mc^2} k \frac{\bar{x}^2 - \bar{y}^2}{\bar{x}^2 + \bar{y}^2}, \qquad \text{(XI, 5—8)}$$

susceptibilitatea paramagnetică din ecuația Van Vleck. Acestea din urmă pot fi exprimate cu ajutorul componentelor $\chi_{d_{xx}}$, $\chi_{d_{yy}}$ și $\chi_{d_{zz}}$ ale susceptibilității diamagnetice:

$$\chi_{p_{xx}} = -\frac{(\chi_{d_{zz}} - \chi_{d_{yy}})^2}{\chi_{d_{xx}}}; \quad \chi_{p_{yy}} = \frac{(\chi_{d_{xx}} - \chi_{d_{zz}})^2}{\chi_{d_{yy}}};$$

$$\chi_{p_{zz}} = -\frac{(\chi_{d_{yy}} - \chi_{d_{xx}})^2}{\chi_{d_{zz}}}. \qquad \text{(XI, 5—9)}$$

---

[1]) R. Gans, B. Mrowka, *Königsberger Gelehrte Gesellsch.*, **12**, *1*, 30 (1935).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cum anisotropia moleculei este caracterizată prin diferențele :

$$\Delta\chi_{zy} = \chi_{d_{zz}} - \chi_{d_{yy}}; \quad \Delta\chi_{xz} = \chi_{d_{xx}} - \chi_{d_{zz}}; \quad \Delta\chi_{d_{yz}} = \chi_{d_{yy}} - \chi_{d_{zz}} \qquad \text{(XI, 5—10)}$$

rezultă că paramagnetismul Van Vleck este un rezultat direct al anisotropiei diamagnetismului Langevin, al deviației distribuției electronice de la simetria sferică.

Susceptibilitatea diamagnetică Langevin medie este dată, evident, de relația :

$$\overline{\chi}_d = -\frac{Ne^2}{6mc^2} k[\overline{x}^2 + \overline{y}^2 + \overline{z}^2)], \qquad \text{(XI, 5—11)}$$

iar susceptibilitatea Van Vleck medie, de expresia :

$$\overline{\chi}_p = \frac{1}{3}\frac{\Delta\chi^2_{d_{xy}}}{\chi_{d_{xx}}} + \frac{\Delta\chi^2_{d_{xz}}}{\chi_{d_{yy}}} + \frac{\Delta\chi^2_{d_{yz}}}{\chi_{d_{zz}}}. \qquad \text{(XI, 5—12)}$$

Dacă molecula are o axă de simetrie, formulele precedente se simplifică mult : Dacă axa z este axa de simetrie, atunci $\chi_{d_{yy}} = \chi_{d_{xx}}$; $\Delta\chi_{d_{yz}} = 0$, adică $\chi_{p_{zz}} = 0$, $\Delta\chi_{d_{xy}} = \Delta\chi_d$. Însemnînd $\chi_{d_{xx}} = \chi_{d_{yy}} = \chi_{d\parallel}$ și $\chi_{d_{zz}} = \chi_{d\perp}$, se poate scrie :

$$\overline{\chi}_p = -\frac{2}{3}\frac{\Delta\chi^2_d}{\chi_{d\parallel}}. \qquad \text{(XI, 5—13)}$$

Pe de altă parte, în acest caz :

$$\overline{\chi}_d = \frac{1}{3}(2\chi_{d\parallel} + \chi_{d\perp}). \qquad \text{(XI, 5—14)}$$

În (XI, 5—13) putem presupune că $\chi_{d\parallel} \sim \chi_d$ și în consecință :

$$\overline{\chi}_p = -\frac{2}{3}\frac{\Delta\chi^2_d}{\overline{\chi}_d}. \qquad \text{(XI,5 —15)}$$

Ambele susceptibilități χ_d și χ_p sînt independente de temperatură.

Dacă $|\chi_p| > |\chi_d|$ sistemul are un paramagnetism independent de temperatură, care se întîlnește la substanțe ce conțin atomi ai elementelor tranziționale. De acestea ne vom ocupa mai tîrziu. Aici va fi considerat numai cazul cînd $|\chi_p| < |\chi_d|$.

Plecînd de la ecuațiile deduse mai înainte și utilizînd funcțiile de undă Slater, Tillieu [1]) a calculat tensorii susceptibilității perechilor de electroni pentru diferite legături : C—H, C—C, C=C, C≡C ... Valorile obținute sînt date în tabloul XI—6.

În tabloul XI—7 sînt date susceptibilitățile unor compuși saturați, calculate cu ajutorul datelor din tabloul XI—6 precum și cele observate experimental. Concordanța dintre valorile calculate și cele experimentale este de ordinul a 10%.

Metoda orbitalelor moleculare reprezintă o altă metodă cuantomecanică de calcul a funcțiilor de undă din ecuația Van Vleck. Funcția de undă Ψ_0 a stării fundamentale a moleculei se exprimă printr-un determinant Slater [2]) normalizat, cu orbitalele moleculare ψ_i dublu ocupate.

---

[1]) J. Tillieu, *Ann. Phys.*, 2, 471, 631 (1957).
[2]) Vol. I, 1, p. 419.

TABLOUL XI–6

Susceptibilităţile perechilor de electroni şi a unor legături σ

Hibridizarea atomului de C		$-\chi_{d_{xx}}\cdot10^6$	$-\chi_{d_{yy}}\cdot10^6$	$-\chi_{d_{zz}}\cdot10^6$	$\chi_{p_{xx}}\cdot10^6$	$\chi_{p_{yy}}\cdot10^6$	$\chi_{p_{zz}}\cdot10^6$	$-\chi_{yy}\cdot10^6$	$-\chi\cdot10^6$	$\Delta=(\chi_{yy}-\chi_{xx})\cdot10^6$
σC–H	Tetraedrică		4,55–6,07	2,77–4,07		0,03–1,80	—	4,32–4,50	5,02–4,35	0,24– 1,50
	Trigonală	—	3,97–4,26	3,41–3,98	—	0,02–0,08	—	3,90–4,24	3,74–4,16	0,26– 0,48
	Digonală	—	3,22–3,54	3,71–4,27	—	0,07–0,15	—	3,15–3,40	3,33–3,69	−0,56– 0,87
σC–C	Tetraedrică-tetraedrică	—	3,84–4,86	2,29–3,51	—	0,03–1,36	—	3,50–3,83	3,10–3,73	−0,31– 1,21
	Trigonală-trigonală	—	3,13–3,47	2,04–3,54	—	0,05–0,59	—	2,88–3,08	2,60–3,23	−0,85– 10,46
	Digonală-digonală	—	3,43–3,81	1,81–4,35	—	0,08–0,77	—	2,66–3,73	2,38–3,94	−0,85–+0,62
	Tetraedrică-trigonală	—	4,68	2,24	—	1,28	—	3,40	3,01	−1,16
	Tetraedrică-digonală	—	5,22	2,07	—	1,90	—	3,22	2,91	−1,95
πC=C		6,91–7,97	6,62–7,47	2,13–2,37	2,91–3,25	3,45–4,20	0,04–0,11	—	—	—
πC≡C		6,35–7,23	6,05–7,17	5,55–5,76	2,02–2,53	2,48–2,71	—	—	—	—
					Susceptibilitatea legăturilor σ[1])					
C–N	Tetraedrică	—	4,41	4,42	—	0,90	—	—	—	1,09
C–O	,,	—	3,78	2,11	—	0,74	—	—	—	0,93
N–H	,,	—	3,76	3,41	—	0,03	—	—	—	0,32
N–H	Ortogonală	—	5,15	3,55	—	0,50	—	—	—	1,10
OH	Tetraedrică	—	3,47	3,13	—	0,03	—	—	—	0,31
OH	Ortogonală	—	4,66	3,27	—	0,42	—	—	—	0,97

[1]) J. Baudet, J. Tillieu, *Compt. rend.*, **244**, 920 (1957).

TABLOUL XI – 7

Susceptibilităţile magnetice ale cîtorva compuşi organici

Compusul	Calculat	Experimental	Compusul	Calculat	Experimental	Compusul	Calculat	Experimental
n-Hexan	72,68– 78,91	74	Propan	32,42–35,31	31,5	*n*-Dibutilamină	105,07	103,7
n-Heptan	83,97– 91,27	85,5	*trans*-Butenă	43,90–47,03	43,3	Trietilamină	82,86	81,4
n-Nonan	106,65–115,99	108	*cis* ,,	43,90–47,03	42,6	Etanol	33,34	34,2
Ciclohexan	67,74– 74,16	66,09	*n*-Butilamină	59,24	58,9	Propanol	44,68	45,0
Metilciclohexan	79,03– 86,52	78,91	*n*-Pentilamină	70,58	69,4	Etilal	85,07	85

BCU KOLOZSVÁR UNIVERSITY LIBRARY

Astfel pentru o moleculă cu $2n$ electroni, funcția de undă Ψ_0 este dată de expresia:

$$\Psi_0 = |\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2 \ldots \psi_n\bar{\psi}_n|, \qquad \text{(XI, 5—16)}$$

în care orbitalele barate sînt asociate cu funcția β de spin. În cele mai multe cazuri, orbitalele moleculare sînt formate prin combinații liniare ale orbitalelor atomice φ_n (LCAO):

$$\psi_i = \sum_\nu c_{\nu i}\varphi_n. \qquad \text{(XI, 5—17)}$$

Dacă sînt 2 electroni în fiecare orbitală moleculară, densitatea de sarcină este:

$$2\sum^{\text{oc.}}\psi_j^2 = \sum_\nu\sum_\lambda P_{\nu\lambda}\varphi_\nu\varphi_\lambda, \qquad \text{(XI, 5—18)}$$

unde $P_{\nu\lambda}$, matricea densității:

$$P_{\nu\lambda} = 2\sum^{\text{oc.}} c_{\nu j}c_{\lambda j}, \qquad \text{(XI, 5—19)}$$

dă informații privitor la distribuția de sarcini. $\sum^{\text{oc.}}$ se referă la orbitalele complet ocupate de electroni.

Trecînd peste metoda de calcul al coeficienților $c_{\nu\lambda}$, vom scrie rezultatul final:

$$\chi_{zz} = -\frac{e^2}{4mc^2}\sum_i^{\text{oc.}}\int\psi_i|x^2+y^2|\psi_i\,d\tau + \\ + \frac{e^2}{4mc^2}\sum_i^{\text{oc.}}\sum_m^{\text{neoc.}}(E_i^m - E_0)^{-1}\left[\int\psi_i L_z\psi_m\,d\tau\right]^2, \qquad \text{(XI, 5—20)}$$

în care L_z reprezintă momentul orbital în direcția z. Rezultatul prezintă asemănare cu ecuația (XI, 2—1) dedusă de Van Vleck în care însă funcțiile Ψ^0 sînt acum orbitale cunoscute, iar suma dublă este restrînsă la numărul total al orbitalelor.

Metode semiempirice de evaluare a orbitalelor moleculare precum și metode bazate pe aplicarea ecuațiilor SCF[1]) au fost de asemenea utilizate pe scară largă la calculul susceptibilităților magnetice ale moleculelor[2]). În general, rezultă expresii care conțin doi termeni dintre care unul corespunde susceptibilității diamagnetice moleculare iar al doilea, susceptibilității paramagnetice. O teorie completă a susceptibilității magnetice după metode semiempirice de determinare a orbitalelor moleculare a dezvoltat Pople[3]). În tabloul XI—8 sînt redate cîteva din rezultatele calculate după această teorie. Concordanța lor cu datele experimentale este bună.

TABLOUL XI — 8

Susceptibilități calculate de Pople

Molecula	$\chi_{(calc)}$	$\chi_{(exp)}$
CH_4	−17,72	−17,4
C_2H_6	−29,54	−26,8
C_2H_4	−20,81	−18,8
C_2H_2	−17,82	−20,8
$H_2C{=}C{=}CH_2$	−24,70	−25,5

[1]) Vol, I, 1, p. 325, 525.
[2]) M. T. P. Internat. Rev. of. Sci., 2, op. cit., p. 102—132.
[3]) J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 37, 53, 60 (1962).

BCU CLUJ / UNIVERSITY LIBRARY

Consideraţiile şi regularităţile prezentate mai înainte se referă la efectele magnetice asupra moleculelor în care electronii sînt localizaţi la atomii individuali. Cînd însă un cîmp magnetic extern este aplicat perpendicular pe planul unei molecule ciclice conjugate, apare o nouă contribuţie la susceptibilitatea magnetică, datorată circulaţiei electronilor delocalizaţi π, în jurul nucleului [1]). Susceptibilitatea unui asemenea sistem ciclic, χ, poate fi scrisă sub forma:

$$\chi = \chi_{\text{atomi}} + \chi_{\text{ciclu}}, \qquad \text{(XI, 5—21)}$$

în care se presupune că χ_{ciclu} poate fi tratată separat de contribuţiile atomice.

Prima tratare cuanto-mecanică a susceptibilităţii moleculelor aromatice este datorată lui London [2]), care constă în aplicarea teoriei orbitalelor moleculare a lui Hückel [3]). Considerînd axa z perpendiculară pe planul ciclului, se obţine pentru nucleul benzenic (în unităţi atomice):

$$\chi_{\text{ciclu}} = -\frac{2}{9c^2} S^2 |\beta^0|, \qquad \text{(XI, 5—22)}$$

unde S este aria ciclului iar β^0, integrala de rezonanţă Hückel. Metoda lui London a fost îmbunătăţită prin contribuţia mai multor cercetători [4]).

În afară de metoda orbitalelor moleculare, modelul metalic şi-a găsit de asemenea utilizarea la calculul diamagnetismului legăturilor π conjugate. Primele calcule ale susceptibilităţii diamagnetice a unor molecule aromatice au fost efectuate de Volkenstein şi Borovinski [5]). Cele mai exacte calcule după acest model au fost făcute de Rebane [6]). Pentru energia orbitalei unui electron dintr-un monociclu, într-un cîmp magnetic omogen $\boldsymbol{H}$ se obţine expresia:

$$E = E_0 \pm \frac{2lk\pi e^2 SH}{mcL^2} + \frac{ke^2S^2H^2}{2mc^2L^2}, \qquad \text{(XI, 5—23)}$$

în care $l = 0, 1, 2 \ldots$ este numărul cuantic orbital, S suprafaţa inelului molecular, L, circumferinţa inelului, iar k numărul electronilor π din nucleu.

Susceptibilitatea diamagnetică a unei singure molecule $\chi_{\perp}^{(1)}$ în direcţia normală la planul ciclului este:

$$\chi_{\perp}^{(1)} = -\frac{\partial^2 E}{\partial H^2} = -\frac{ke^2S^2}{mc^2L^2}, \qquad \text{(XI, 5—24)}$$

iar susceptibilitatea diamagnetică moleculară:

$$\chi_{\perp}^{(\pi)} = -\frac{Nke^2S^2}{mc^2L^2}. \qquad \text{(XI, 5—25)}$$

---

[1]) Vol. I, 1, p. 453.
[2]) F. London, *J. Chem. Phys.*, 5, 827 (1937).
[3]) Vol. I, 1, p. 456.
[4]) „M. T. P. Intern. Rev. Sci. Phys. Chem.", 2, op. cit., p. 127—132.
[5]) M. V. Volkenstein, L. A. Borovinski, Doklady *Akad. Nauk SSSR*, 85, 977 (1952).
[6]) T. K. Rebane, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 114, 70 (1957).

Dacă circumferința moleculei de benzen este $6a$ și $k = 6$, susceptibilitatea moleculară va fi :

$$\chi_{\perp}^{\pi} = -\frac{27\,Ne^2a^2}{2\pi^2mc^2},$$

în cazul modelului circular, și :

$$\chi_{\perp}^{\pi} = -\frac{9Ne^2a^2}{8mc^2},$$

în cazul modelului hexagonal. Raza ciclului benzenic a fiind 1,39 Å, rezultă :

$\chi_{\perp}^{\pi} = -44{,}7 \cdot 10^{-6}$ pentru modelul circular și

$\chi_{\perp}^{\pi} = -36{,}7 \cdot 10^{-6}$ „ „ hexagonal.

În cazul moleculelor policiclice, susceptibilitatea orbitei π a electronului k depinde de k nu numai în valoare ci și în semn. De aceea există cazuri cînd $\chi_{\perp}^{\pi}$ nu este negativă ci pozitivă : sistemul devine paramagnetic[1]).

6. SISTEMUL MAGNETO-CHIMIC AL LUI PASCAL

Pentru prima dată, Henrichsen [2]) a încercat să atribuie susceptibilități determinate atomilor individuali, din a căror însumare să se poată calcula susceptibilitățile diamagnetice ale unor compuși organici alifatici. Nu se obțineau prin calcul decît valori aproximative ale susceptibilităților.

Dispunînd de date experimentale pentru un mare număr de compuși organici, Pascal a conchis că susceptibilitățile diamagnetice moleculare χ_M pot fi reprezentate prin expresia :

$$\chi_M = \Sigma n_A \chi_A + \Sigma\lambda, \qquad \text{(XI, 6—1)}$$

în care n_A este numărul atomilor de susceptibilitate atomică individuală χ_A, iar λ o corecție constitutivă care depinde de legătura dintre atomi. În această expresie χ_A nu reprezintă susceptibilitatea teoretică Langevin ci o constantă empirică dedusă din valorile experimentale ale susceptibilității.

Față de formula pur aditivă a lui Henrichsen :

$$\chi_M \sim \Sigma n_A \chi_A,$$

schema lui Pascal introduce termenul $\Sigma\lambda$, pentru a ține seama de particularitățile structurale ale moleculei considerate. Prin aceasta, formula

[1]) Pentru o analiză a fenomenului : Ya. G. Dorfman, op. cit., p. 16.
[2]) G. Henrichsen, *Wied. Ann.* **34**, 186 (1888).

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

permite să se calculeze mai exact susceptibilităţile moleculare decît după formula lui Henrichsen şi să se analizeze totodată structura moleculelor. Bineînţeles că termenul $\Sigma\lambda$ nu corespunde susceptibilităţii din ecuaţia lui Van Vleck ci însumează constante constitutive (pentru duble şi triple legături, contribuţii de ciclu ...) empirice.

Valorile susceptiblităţilor atomice individuale au fost deduse presupunînd că susceptibilitatea atomilor elementelor halogene este jumătate din susceptibilitatea moleculară experimentală. Pe această bază a fost întocmit primul tablou[1]) al susceptibilităţilor atomice χ_A şi al corecţiilor λ.

Pe măsură ce materialul experimental se acumula, creştea şi numărul factorilor de corecţie λ iar diferenţele dintre ei se micşorau. Prin aceasta era prejudiciată acurateţea metodei.

Pentru a restabili utilitatea practică şi coerenţa sistemului, Pascal, Pacault şi Hoarau[2]) au procedat, în 1951, la revizuirea primului tablou. Au fost selecţionate mai riguros valorile susceptibilităţilor atomice χ_A şi a fost mult redus numărul corecţiilor λ. Astfel, pe cînd în vechiul sistem erau prevăzute 6 moduri de legătură pentru atomul de oxigen, în noul tablou i se atribuie o singură valoare: $-5{,}3 \cdot 10^{-6}$. Sînt introduse în schimb valori pentru grupele carbonil C=O ($-6{,}4 \cdot 10^{-6}$) şi carboxil ($-15{,}15 \cdot 10^{-6}$).

În tabloul XI—9 sînt date noile valori ale susceptibilităţilor atomice individuale χ_A şi ale corecţiilor λ.

TABLOUL XI — 9

Susceptibilităţile atomice χ_A şi corecţiile λ, din sistemul lui Pascal

Atomi şi grupe de atomi	$\chi_A \cdot 10^6$	Atomi şi grupe de atomi	$\chi_A \cdot 10^6$	Structuri	$\lambda \cdot 10^6$
H	− 2,0	N	− 9,0	Etilenă	+ 5,5
C	− 7,4	Cl	−18,5	Ciclul benzen	−15,1
O (în alcool)	− 5,3	Br	−27,8	Ciclul furan	−10,9
C=O (în aldehide şi cetone)	− 6,4	I	−42,2	Ciclul tiofen	−14,2
(în acizi)	−15,15	S	−16,9	CH_3	− 0,85
		CH_2	−11,36		

Cît de exact pot fi calculate susceptibilităţile moleculare χ_M cu ajutorul ecuaţiei (XI, 6—1) şi al valorilor din tablou, rezultă din următoarele exemple:

Pentru nC_7H_{16}: $\chi_M = [(-7 \times 7{,}4) + (-16 \times 2) + (-2 \times 0{,}85)]\, 10^{-6} =$
$= -85{,}5 \cdot 10^{-6}$;

sau $\chi_M = [(-2 \times 7{,}4) + (-5 \times 11{,}36) + (-6 \times 2) +$
$+ (-2 \times 0{,}85)]\, 10^{-6} = -85{,}3 \cdot 10^{-6}$.

exper: $-85{,}5 \cdot 10^{-6}$

[1]) R. W Selwood, op. cit., p. 52
[2]) P. Pascal, A. Pacault J. Hoarau, *Compt. rend.* 233, 1078 (1951).

Pentru metil-hexan: $\chi_M = [(-7\times7{,}4) + (-16\times2) + (-3\times2{,}85)]\,10^{-6} = -86{,}35\cdot10^{-6}$

sau: $\chi_M = [(-4\times7{,}4) + (-10\times2) + (3\times11{,}36) + (-3\times0{,}85)]\,10^{-6} = -86{,}23\cdot10^{-6}$;

exper: $-86{,}24\cdot10^{-6}$

Pentru ciclohexan $\chi_M = [(-6\times7{,}4) + (-12\times2)]\,10^{-6} = -68{,}4\cdot10^{-6}$

sau $\chi_M = [(-6\times11{,}36)]\,10^{-6} = -68{,}16\cdot10^{-6}$;

exper: $-66{,}09\cdot10^{-6}$

Pentru propanol: $\chi_M = [(-3\times7{,}4) + (-8\times2) + (-5{,}3) + (-0{,}85)]\,10^{-6} = -44{,}35\cdot10^{-6}$

sau $\chi_M = [(-7{,}4) + (-2\times11{,}36) + (-4\times2) + (-5{,}3) + (-0{,}85)]\,10^{-6} = -44{,}26\cdot10^{-6}$;

exper: $-45{,}0\cdot10^{-6}$

Pentru C_2H_5Br $\chi_M = [(-2\times7{,}4) + (-5\times2) + (-27{,}8) + (-0{,}85)]\,10^{-6} = -53{,}45\cdot10^{-6}$

sau $\chi_M = (-7{,}4) + (-11{,}36) + (-3\times2) + (-27{,}8) + (-0{,}85)]\,10^{-6} = -53{,}41\cdot10^{-6}$;

exper: $-53{,}3\cdot10^{-6}$

Aceste exemple ne arată că între valorile calculate ale susceptibilității χ_M și cele experimentale, concordanța este excelentă.

Utilizînd datele din tabloul precedent, Pascal și colaboratotii săi [1,2] au calculat susceptibilitățile de legătură (tabloul XI—10).

TABLOUL XI – 10

Susceptibilitățile de legătură

Legătura	C—C	C—H	C—O	OH	C=C	C=O	C=S	C=N	N—N	C—Cl	C—Br	C—I
$\chi_{leg}\cdot10^6$	−3,7	−3,85	−4,5	−4,65	−1,9	−2,7	−10,3	−4,85	−5	−20,35	−29,65	−44,05

Aplicații:

Pentru n-heptan: $\chi_M = [(-6\times3{,}7) + (-16\times3{,}85) + (-2\times0{,}85)]\,10^{-6} = -85{,}5\cdot10^{-6}$;

exper: $-85{,}5\cdot10^{-6}$

„ C_2H_5Br: $\chi_M = [(-37) + (-5\times3{,}85) + (-29{,}65) + (-0{,}85)]\,10^{-6} = -53{,}45\cdot10^{-6}$;

exper: $-53{,}3\cdot10^{-6}$.

Înlocuind ecuația (XI, 6—1) prin:

$$\chi_M = \Sigma n_{leg}\,\chi_{leg} + \Sigma\lambda, \qquad \text{(XI, 6—2)}$$

se obțin rezultate tot atît de exacte ca și la utilizarea susceptibilităților atomice.

---

[1] P. Pascal, A. Pacault, J. Hoarau, *Compt. rend.*, **233**, 1078 (1951).
[2] A. Pacault, N. Lumbroso, J. Hoarau, *Cahiers phys.*, **43**, 54 (1953).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XII

SUSCEPTIBILITATEA PARAMAGNETICĂ

Sînt *paramagnetice* substanţele în care atomii constituenţi posedă momente magnetice permanente, independente de absenţa sau prezenţa unui cîmp magnetic exterior. Într-un sistem monoelectronic, ele se datoresc fie momentului orbital al electronului, fie momentului său de spin. În prezenţa unui cîmp magnetic exterior, momentul orbital şi magnetul elementar care-i corespunde adoptă anumite orientări în spaţiu: are loc o cuantificare spaţială [1]). Momentul magnetic elementar orbital este dat de relaţia:

$$\mu_l = \frac{e}{2m_0c} p_\varphi,$$

p_φ fiind momentul orbital, iar m_0 masa electronului. Proiecţia sa μ_H pe direcţia cîmpului (pentru care se alege obişnuit axa z) este:

$$\mu_H = \frac{eh}{4\pi m_0 c} m = m_B m,$$

m fiind *numărul cuantic magnetic* iar m_B, *magnetonul lui Bohr*.

La mişcarea electronului în jurul axei proprii corespund mărimile:

$$\mu_s = \frac{e}{m_0c} p_s, \qquad \mu_H = \frac{e}{2\pi m_0 c} m_s = 2m_B m_s.$$

În cazul a mai multor electroni se pot utiliza numerele cuantice m_L, m_S sau m_J. În primele două cazuri:

$$\mu_H = \frac{e}{4\pi m_0 c} m_L = m_B m_L; \qquad \mu_H = \frac{e}{2\pi m_0 c} m_S = 2m_B m_S.$$

În ultimul caz:

$$\mu_H = \frac{eh}{4\pi m_0 c} g m_J = g m_B m_J,$$

---

[1]) Vol. I, 1, p. 138 şi următoare.

BCU IAŞI / CENTRUL DE INFORMARE ŞI DOCUMENTARE / UNIVERSITY LIBRARY

proiecțiile momentului orbital și de spin sînt însumate. Numărul cuantic poate lua $(2J + 1)$ valori; g este factorul definit prin relația :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

numit factorul lui Landé [1]).

În absența cîmpului magnetic, agitația termică a corpusculelor împiedică formarea unei ordonări a momentelor lor magnetice și magnetizarea rezultantă este nulă. Dacă cîmpul magnetic aplicat nu este prea mare, așa ca energia $-\mu H$ a magneților elementari să rămînă mai mică decît energia de agitație termică kT $\left(\text{adică } \frac{\mu H}{kT} \ll 1\right)$, magnetizarea crește proporțional cu cîmpul magnetic exterior H :

$$I \sim \chi H,$$

iar *susceptibilitatea paramagnetică* χ este independentă de cîmpul H. Experiența arată că ea depinde sensibil de temperatură, cu excepția cîtorva cazuri care vor fi considerate mai jos.

În desfășurarea acestui capitol va fi urmată calea din capitolul precedent. Va fi prezentată mai întîi susceptibilitatea paramagnetică atomică, după care își va găsi locul susceptibilitatea ionică și moleculară.

1. SUSCEPTIBILITATEA PARAMAGNETICĂ ATOMICĂ

Teoria clasică a susceptibilității paramagnetice a fost elaborată de Langevin [2]). Substanțele paramagnetice sînt presupuse formate din dipoli magnetici între care nu se exercită interacții. Cîmpul magnetic care acționează asupra dipolilor este astfel egal cu cîmpul magnetic aplicat $\boldsymbol{H}$. Momentul magnetic mediu $\overline{\boldsymbol{m}}$ se poate calcula în modul descris în § V.3 pentru momentul electric mediu al unui sistem de dipoli electrici dintr-un cîmp electric. Ecuația (V, 3—4) ia, în cazul de față, forma :

$$\overline{\boldsymbol{m}} = \mu \left(\operatorname{cotg h} \frac{\mu H}{kT} - \frac{1}{\frac{\mu H}{kT}} \right) = \mu \mathfrak{L}\left(\frac{\mu H}{kT}\right), \qquad \text{(XII, 1—1)}$$

$\mathfrak{L}\left(\frac{\mu H}{kT}\right)$ fiind funcția lui Langevin. Înmulțind cu numărul lui Avogadro se obține magnetizarea moleculară I_M :

$$I_M = N\mu \mathfrak{L}\left(\frac{\mu H}{kT}\right). \qquad \text{(XII, 1—2)}$$

---

[1]) Vol. I, 1, p. 165.
[2]) P. LANGEVIN, op. cit.

Dacă $\frac{\mu H}{kT} \ll 1$, ecuaţia precedentă se simplifică şi într-o primă aproximaţie rezultă:

$$I_M = \frac{N\mu^2}{3kT} H. \qquad \text{(XII, 1–3)}$$

Formînd expresia susceptibilităţii moleculare se obţine formula lui Langevin

$$\chi_M = \frac{N\mu^2}{3kT}, \qquad \text{(XII, 1–4)}$$

în care μ este momentul magnetic permanent.

Spre deosebire de susceptibilitatea diamagnetică, susceptibilitatea paramagnetică depinde de temperatură: este invers proporţională cu temperatura absolută. Această concluzie formează conţinutul legii lui Curie, $\chi_M = \frac{C}{T}$, care a precedat cu mai mulţi ani teoria lui Langevin.

Înainte de apariţia mecanicii cuantice, perfecţionarea teoriei clasice a susceptibilităţii paramagnetice s-a întreprins pe două căi: luînd în considerare cuantificarea spaţială şi interacţiile dintre dipolii magnetici care constituie substanţele paramagnetice.

În urma cuantificării în spaţiu proiecţia momentului pe direcţia cîmpului, aşa cum s-a menţionat mai sus, este:

$$\mu_H = g m_B m_J, \qquad m_J = J, (J-1), \ldots, 0, 1 \ldots -J. \qquad \text{(XII, 1–5)}$$

Energia potenţială a dipolului magnetic fiind

$$-g m_B m_J H \qquad \text{(XII, 1–6)}$$

magnetizarea I_M este dată, conform cerinţelor din mecanica statistică, de expresia:

$$I_M = N \frac{\sum_{-J}^{+J} g\mu_B m_J e^{\frac{g m_B m_J}{kT} H}}{\sum_{-J}^{+J} e^{\frac{g m_B m_J}{kT} H}} = N g \mu_B \mathfrak{L}\left(\frac{g\mu_B H}{kT}\right), \qquad \text{(XII, 1–7)}$$

în care $\mathfrak{L}\left(\frac{g\mu_B H}{kT}\right)$ este funcţia lui Langevin generalizată. În analiza acestui rezultat, se pot deosebi două cazuri:

a) $\frac{g\mu_B m_J}{kT} H \ll 1$. Atunci exponenţiala poate fi aproximată prin primii doi termeni din dezvoltarea sa în serie: $1 + \frac{g\mu_B m_J}{kT} H$. Formînd sumele, se obţine pentru susceptibilitatea paramagnetică:

$$\chi_M = N \frac{g^2 \mu_B^2}{3kT} J(J+1). \qquad \text{(XII, 1–8)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultatul este identic cu (XII, 1—4), deoarece momentul magnetic total m_J asociat cu J este dat de formula :

$$m_J^2 = g^2\mu_B^2 J(J+1). \qquad \text{(XII, 1—9)}$$

Dacă legea lui Curie se aplică :

$$C = \frac{N}{3k} g^2\mu_B^2 J(J+1). \qquad \text{(XII, 1—10)}$$

Cunoscînd constanta C și constantele k, N, μ_B se poate determina numărul efectiv p_{ef} de magnetoni Bohr care revin unui atom din substanța paramagnetică :

$$p_{ef} = \frac{m_J}{m_B} = g\sqrt{J(J+1)}. \qquad \text{(XII, 1—11)}$$

b) La temperaturi joase și în cîmpuri magnetice intense condiția nu poate fi satisfăcută și I_M din (XII, 1—7) trebuie calculată exact. Se obține rezultatul :

$$I_M = Ng\mu_B J B_J(x), \qquad \text{(XII, 1—12)}$$

în care $x = \frac{g\mu_B}{kT} JH$ iar $B_J(x)$ este funcția lui Brillouin, definită prin expresia :

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left[\frac{(2J+1)x}{2J}\right] - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{x}{2J}\right). \qquad \text{(XII, 1—13)}$$

Rezultatul implică saturarea magnetizării la temperatură coborîtă, cînd toți dipolii sînt finalmente orientați paralel cu cîmpul magnetic H. Sub acest raport, ecuația (XII, 1—12) este analoagă ecuației lui Langevin (XII, 1—2), diferența fiind că aceasta din urmă este valabilă numai dacă dipolii magnetici se pot roti liber. În adevăr, dacă $J \to \infty$, adică există o infinitate de orientări posibile, expresia (XII, 1—12) devine identică cu (XII, 1—2).

De observat că la polarizarea dielectricilor a fost necesară introducerea cîmpului intern, provenit din cîmpul electric aplicat și polarizarea mediului. La derivarea susceptibilității magnetice, cîmpul care acționează asupra dipolilor a fost presupus egal cu cîmpul magnetic aplicat. Justificarea este următoarea : Ordinul de mărime al cîmpului magnetic intern ar fi $H + \gamma I_M = H(1 + \gamma\chi_M)$ unde $\gamma = 4$. Eroarea comisă neglijînd corecția pentru cîmpul intern este de ordinul de mărime al susceptibilității χ_M, care pentru corpurile paramagnetice este mică. În cazul polarizării dielectrice, susceptibilitatea $\frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$ nu este neglijabilă față de unitate și cîmpul intern nu poate fi identificat cu cîmpul electric aplicat.

Teoria cuanto-mecanică a susceptibilității paramagnetice, elaborată de Van Vleck, conduce la aceleași expresii ca și teoria clasică și a modelului

vectorial, schițate mai sus. Nu vom dezvolta aici această teorie ci vom menționa numai hamiltonianul unui atom H, într-un cîmp magnetic uniform $\boldsymbol{H}$, care constituie baza teoriei:

$$\mathrm{H} = \frac{1}{2m}\sum_k \left(\mathrm{p}_k + \frac{|e|}{c}\boldsymbol{A}_k\right)^2 + V + \frac{e}{mc}\sum_i \mathrm{s}_i \,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{A}_i, \qquad \text{(XII, 1—14)}$$

unde p este operatorul impulsului, definit prin relația $\mathrm{p} = -\frac{ih}{2\pi}\,\mathrm{grad}$, s_i este operatorul de spin al electronului i, iar $\boldsymbol{A}$ potențialul vector al cîmpului magnetic exterior care într-un cîmp uniform este dat de produsul vectorial:

$$\boldsymbol{A}_k = \frac{1}{2}[\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{r}_k],$$

$\boldsymbol{r}_k$ fiind raza vectoare a electronului; V este potențialul electrostatic intern al electronilor din atom. Desfășurînd calculele[1]) în aproximația cîmpurilor slabe $\frac{\mu H}{kT} \ll 1$, se obține următoarea expresie generală a susceptibilității paramagnetice:

$$\chi_M = \frac{N}{kTZ^0}\sum_n (n|\mathrm{M}_z^0|n)^2\, e^{-\frac{E_n^0}{kT}} + 2\frac{N}{Z^0}\sum_{nn'}\frac{|(n|\mathrm{M}_z^0|n)|^2}{E_{n'}^0 - E_n^0}\, e^{-\frac{E_n^0}{kT}} - \\ - \frac{N}{Z^0}\frac{e^2}{4mc^2}\sum_{n,k}(n|\mathrm{x}_k^2 + \mathrm{y}_k^2|n)\, e^{-\frac{E_n^0}{kT}}, \qquad \text{(XII, 1—15)}$$

denumită formula lui Langevin-Debye. Mărimea E_n^0 reprezintă energia stării nedegenerate n, în absența cîmpului magnetic, iar M_z^0 este operatorul componentei momentului M_z^0, pentru $H = 0$. Simbolul $(n|\mathrm{M}_z|n) = \int \psi_n|\mathrm{M}_z^0|\psi_n\, d\tau$ și la fel se pot reprezenta expresiile similare. Z^0 reprezintă funcția de partiție în absența cîmpului magnetic. Celelalte mărimi au semnificările cunoscute.

De observat că prin indicele n se înțelege de fapt ansamblul numerele cuantice n, j, m. Pentru o reprezentare corectă, n, j, m trebuie considerate deci ca indici și nu ca numere cuantice. Energia E_n^0 (pentru $H = 0$) nu depinde de numărul cuantic magnetic m și, în consecință, $E_{nmj}^0 = E_{nj}^0$. Operatorul M_z^0 poate fi înlocuit prin valoarea absolută a momentului M^0. În urma acestor observații, formula lui Langevin-Debye devine:

$$\chi_M = \frac{N}{3kTZ^0}\sum_{jm}|(njm|\mathrm{M}^0|\,|njm)|^2\, e^{-\frac{E_{nj}^0}{kT}} + \frac{2}{3}\frac{N}{Z^0}\sum'_{\substack{jm,\,j'm'\\ n'\neq n}}\frac{|(njm|\mathrm{M}^0|n'j'm')|^2}{E_{n'j'}^0 - E_{nj}^0}\, e^{-\frac{E_{nj}^0}{kT}} - \\ - \frac{N}{Z^0}\frac{e^2}{4mc^2}\sum_{jmk}(njm|\mathrm{x}_k^2 + \mathrm{y}_k^2|\,njm)\, e^{-\frac{E_{nj}^0}{kT}}. \qquad \text{(XII, 1—16)}$$

[1]) Desfășurarea calculelor: S. V. Vonsovski, op. cit., p. 125 și următoare. L. Landau, E. Lifchitz, „Mecanique Quantique", Moscou, 1974, p. 529.

Semnul ′ din al doilea termen însemnează că termenii în care $j = j'$ trebuie omiși, iar termenul în care $n' = n$ trebuie păstrat.

Primul termen este numit termen de joasă frecvență deoarece se referă la nivelul $n = n'$. Se poate arăta că acest termen poate fi scris sub forma :

$$\frac{N}{3kT}\frac{1}{Z^0}\sum_j (j|\mathrm{M}^0|j)\,\mathrm{e}^{-\frac{E^0_{nj}}{kT}} = \frac{N\bar{\mu}^2}{3kT}, \qquad \text{(XII, 1—17)}$$

unde $\bar{\mu}^2$ este pătratul mediei temporare și pe diferitele stări atomice, a momentului magnetic din partea de joasă frecvență.

Termenul al doilea, de *înaltă frecvență*, poate fi pus sub forma :

$$\frac{2}{3}\frac{N}{Z^0}\sum_{n'\neq n}\left\{\frac{|(n|\mathrm{M}^0|n')|^2}{E^0_{n'j'} - E^0_{nj}}\sum_{j,n}\mathrm{e}^{-\frac{E^0_{nj}}{kT}}\right\} = \frac{2}{3}N\sum_{n'\neq n}\frac{|(n|\mathrm{M}^0|n')|^2}{E^0_{n'j'} - E^0_{nj}}. \qquad \text{(XII, 1—18)}$$

Termenul al treilea este susceptibilitatea diamagnetică .

$$-\frac{Ne^2}{6mc^2}\sum_k \bar{r}^2_k. \qquad \text{(XII, 1—19)}$$

Din ultimele două relații rezultă că partea de înaltă frecvență și cea diamagnetică din susceptibilitate sînt independente de temperatură $\left(\text{în aproximația } \frac{\mu H}{kT} \ll 1\right)$.

Punînd :

$$N\bar{\alpha} = \frac{2}{3}N\sum_{n'\neq n}\frac{|(n|\mathrm{M}^0|n')|^2}{E^0_{n'j'} - E^0_{nj}} - \frac{Ne^2}{6mc^2}\sum_k \bar{r}^2_k,$$

se obține următoarea expresie a susceptibilității :

$$\chi_M = N\left(\frac{\bar{\mu}^2}{3kT} + \bar{\alpha}\right). \qquad \text{(XII, 1—20)}$$

În locul momentului magnetic $\bar{\mu}^2$ este preferabil să se introducă p_{ef} ; atunci relația precedentă ia forma :

$$\chi_M = N\left(\frac{p^2_{ef}\mu^2_B}{3kT} + \bar{\alpha}\right). \qquad \text{(XII, 1—21)}$$

Pentru a exprima mărimile μ^2 și $\bar{\alpha}$ prin cantități accesibile experienței, vom deosebi trei cazuri : două cazuri limită cînd diferențele de energie dintre multipleții nivelelor electronice sînt foarte mici sau foarte mari comparativ cu kT și cazul cînd acestea sînt comparabile cu kT.

Van Vleck a arătat că *în primul caz* partea de înaltă frecvență lipsește. Dacă neglijăm și susceptibilitatea diamagnetică, mică față de cea paramagnetică, rămîne numai partea de joasă frecvență. Diferențele de energie dintre multipleți fiind mici, cuplajul dintre momentele orbitale și de spin este redus față de cuplajul dintre aceste momente și cîmpul magnetic. Faptul este echivalent cu ipoteza că atomul se găsește într-un

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cîmp intens (efectul Paschen-Back)[1]) și cele două momente se cuantifică independent unul de celălalt. Calculul conduce la expresia:

$$\chi_M = \frac{N\mu_B^2}{3kT}[4S(S+1) + L(L+1)], \qquad \text{(XII, 1—22)}$$

adică:

$$p_{et} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}, \qquad \text{(XII, 1—23)}$$

unde S și L reprezintă numărul cuantic al momentului rezultant de spin, respectiv al momentului orbital rezultant. Obținem din nou legea lui Curie, dar p_{et} diferă de cel din (XII, 1—11).

În *al doilea caz*, aproape toate particulele se găsesc în starea energetică cea mai joasă. Partea de joasă frecvență a susceptibilității ia forma clasică (XII, 1—8). Totodată, partea de înaltă frecvență este diferită de zero și dată de expresia:

$$N\bar{\alpha} = \frac{N\mu_B^2}{6(2J+1)}\left[\frac{F(J+1)}{h\nu(J-1;J)} + \frac{F(J)}{h\nu(J-1;J)}\right], \qquad \text{(XII, 1—24)}$$

în care:

$$F(J) = \frac{1}{J}[(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (S-L)^2]. \qquad \text{(XII, 1—25)}$$

Susceptibilitatea paramagnetică ia acum forma:

$$\chi_M = \frac{Ng^2m_B^2}{3kT}J(J+1) + N\bar{\alpha}. \qquad \text{(XII, 1—26)}$$

În *ultimul caz*, numărul total de atomi N se împarte în grupuri cu număr cuantic J dat: $N = N_{J_1} + N_{J_2} + \ldots$ Numărul de atomi N_J este dat de factorul lui Boltzmann $N_J = (2J+1)\,\mathrm{N}e^{-\frac{E_J^0}{kT}}$ în care $(2J+1)$ reprezintă numărul componentelor multipletului iar E_J^0 este energia pentru $H = 0$ a stării J. Se obține următoarea expresie a susceptibilității:

$$\chi_M = \frac{N\sum_{J=|L-S|}^{L+S}\{g_J^2\mu_B^2J(J+1)/3kT + \bar{\alpha}_J\}(2J+1)\,e^{-\frac{E_J^0}{kT}}}{(2J+1)\,e^{-\frac{E_J^0}{kT}}}, \qquad \text{(XII, 1—27)}$$

în care indicele J la mărimile g, n, $\bar{\alpha}$ arată că factorul lui Landé și partea de înaltă frecvență a susceptibilității depind de J. Această ecuație prescrie o altă dependență de temperatură a susceptibilității χ_M, diferită de legea clasică, $\chi_M \sim \frac{1}{T}$.

Verificarea experimentală directă a ecuațiilor date mai sus este foarte dificilă. Riguros, teoria ar urma să se aplice la substanțe în care inter-

[1]) Vol. I, 1, p. 168.

acţiile dintre particule sînt neglijabile, cum sînt gazele monoatomice. Acestea sînt însă diamagnetice. Vaporii metalelor alcaline sînt paramagnetici dar cu tensiuni foarte mici la temperaturile obişnuite. Măsurătorile la temperaturi ridicate sînt greu de efectuat şi neprecise deoarece efectul paramagnetic fiind $\sim 1/T$, este extrem de redus. Gerlach [1]) a măsurat susceptibilitatea vaporilor de potasiu între 600 şi 800°C, la presiuni de vapori de la 0,5—30 mm Hg. Rezultatele obţinute au arătat că susceptibilitatea paramagnetică verifică legea lui Curie şi este egală cu $\frac{0{,}380}{T}$. Admiţînd că starea normală a atomului de potasiu este ^2S, corespunzînd unui singur electron de valenţă cu spin necompensat, relaţia (XII, 1—22) ne dă $\chi_M = \frac{N\mu_B}{kT} = \frac{0{,}372}{T}$. Concordanţa dintre valoarea calculată şi cea experimentală este foarte bună.

Vaporii de taliu s-au dovedit de asemenea paramagnetici. Măsurători experimentale precise la aceşti vapori sînt, probabil, încă mai dificile decît la metalele alcaline.

2. SUSCEPTIBILITATEA PARAMAGNETICĂ IONICĂ

În lipsa gazelor şi vaporilor paramagnetici, pentru verificarea ecuaţiilor lui Van Vleck atenţia s-a îndreptat spre sărurile paramagnetice şi soluţiile lor, cu speranţa de a găsi cazuri în care interacţiile ionilor să fie neglijabile. Asemenea cazuri oferă compuşii elementelor pămînturilor rare. În aceste substanţe, paramagnetismul este datorat momentului magnetic rezultant al stratului incomplet $4f$ din învelişul electronic al atomilor pămînturilor rare; configuraţia electronică a straturilor superioare ale acestor atomi este de forma:

$$\ldots 4f^{0-14}\, 5s^2 5p^6 5d^2 6s.$$

Elementele pămînturilor rare sînt în general trivalente şi odată cu formarea ionilor lor, atomii pierd electronii $6s$ şi $5d$. Rămîne însă învelişul $5s^2\, 5p^6$ care ecranează suficient stratul incomplet şi magnetic activ $4f$, sustrăgîndu-l astfel de la influenţa atomilor şi ionilor vecini. Din punct de vedere magnetic, combinaţiile pămînturilor rare (ionii din soluţii şi din cristale) se comportă ca şi atomii gazelor rarefiate.

Dovada că electronii $4f$ sînt eliberaţi de influenţele externe o dovedeşte faptul că elementele pămînturilor rare sînt foarte asemănătoare din punct de vedere chimic iar benzile lor de absorbţie şi susceptibilităţile magnetice sînt foarte puţin afectate de schimbarea ambianţei ionice, a compusului sau a solventului.

Prima abordare teoretică a susceptibilităţii ionilor pămînturilor rare este datorată lui Dorfman [2]). Ulterior, Hund [3]) a calculat momentele magnetice ale ionilor pămînturilor rare, cu ajutorul relaţiei (XII, 1—8), obţinînd rezultate concordante cu datele experimentale.

---

[1]) W. Gerlach, *Atti congr. intern. fizici*, **1**, 119 (1927).
[2]) Ya. G. Dorfman, *Z. Physik*, **23**, 286 (1924).
[3]) F. Hund, *Z. Physik*, **33**, 855 (1925).

O comparație convenabilă între susceptibilitățile paramagnetice calculate și cele obținute experimental se poate face considerînd *numărul efectiv de magnetoni Bohr* [1]) în locul susceptibilității. Acest număr $\mu_{ef.}$ este dat de relația:

$$\mu_{ef.} = \sqrt{\frac{3\chi_M kT}{N\mu_B^2}} = 2{,}83\sqrt{\chi_M T}, \qquad \text{(XII, 2—1)}$$

care decurge din (XII, 1—8) și (XII, 1—11).

În figura XII—1 este dat numărul efectiv de magnetoni Bohr, pentru ionii trivalenți ai pămînturilor rare, determinat experimental la temperatura ordinară. Curba trasată punctat reprezintă numărul calculat din

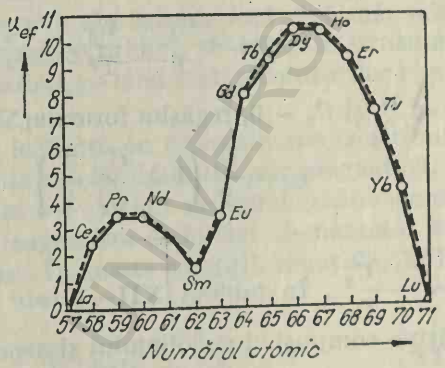


Fig. XII—1. — Numărul $\mu_{ef.}$ al ionilor trivalenți ai elementelor pămînturilor rare. $T = 20°C$.

ecuația (XII, 1—20) a lui van Vleck. Concordanța dintre datele experimentale și valorile calculate este așa de bună încît este considerată drept una dintre „multele victorii ale fizicii teoretice din ultimii ani" [2]).

Pentru majoritatea elementelor, și-au dovedit valabilitatea ecuațiile (XII, 1—8) și (XII, 1—26), deduse în ipoteza că distanțele dintre nivelele energetice vecine ale termenilor din multipleți sînt mari în comparație cu kT. Numerele cuantice S, L, J pentru starea fundamentală se determină din date spectroscopice.

Pentru două elemente, samariu ($Z = 62$) și europiu ($Z = 63$), condiția de mai înainte nu este îndeplinită și coeficienții de temperatură ai susceptibilității diferă de coeficienții celorlalte pămînturi rare. Diferența dintre nivelele multipleților este aici comparabilă cu kT și deci este valabilă ecuația (XII, 1—27). La temperaturi nu prea mari, această ecuație este bine confirmată de datele experimentale.

Dependența de temperatură a susceptibilității mai multor substanțe este redată mai bine prin expresia:

$$\chi_M = \frac{C}{T + \Delta} \qquad \text{(XII, 2—2)}$$

---

[1]) Ya. G. Dorfman, *Z. Physik.* **23**. 286 (1924).
[2]) P. W. Selwood, op. cit., p. 80.

decît prin legea simplă a lui Curie, $\chi_M = \frac{C}{T}$. Această expresie a fost dedusă de Weiss [1]) luînd în considerare, prin procedee clasice, interacția dintre momentele cîmpurilor magnetice moleculare. Constanta Δ a fost numită, în consecință, *constanta cîmpului magnetic molecular*. Este o constantă empirică datorată, probabil, influenței cîmpurilor neomogene produse de ionii vecini sau de dipolii solventului asupra momentului orbital al electronilor $4f$. Nu este exclusă nici cuplarea speciilor atomilor sau ionilor vecini foarte apropiați, luînd astfel naștere forțe de schimb care pot contribui la amplificarea constantei.

În forma cea mai generală, susceptibilitatea paramagnetică poate fi reprezentată printr-o serie în raport cu puterile descrescătoare ale temperaturii T:

$$\chi_M = \frac{C_1}{T} + \frac{C_2}{T^2} + \frac{C_3}{T^3} + \dots \qquad \text{(XII, 2—3)}$$

Dacă $C_2 \ll C_1$ și $C_3 \sim 0$, regăsim formula (XII, 2—2):

$$\chi_M = \frac{C_1}{T}\left(1 + \frac{C_2}{C_1}\,\frac{1}{T}\right) = \frac{C_1}{T - \frac{C_2}{C_1}}. \qquad \text{(XII, 2—4)}$$

Deci $\Delta \sim -\frac{C_2}{C_1}$. În tabloul XII—1 este dată valoarea constantei Δ pentru cîțiva compuși ai gadoliniului și neodimului.

TABLOUL XII — 1

Constanta Δ pentru cîțiva compuși ai gadoliniului și neodimului

Compușii	Δ, °K	Compușii	Δ, °K
Gd_2O_3	18±2	Nd_2O_3	59
$Gd_2(SO_4)_3 8H_2O$	2(0)	NdF_3	54
		$Nd(NO_3)_3$	49
		$Nd_2(SO_4)_3 8H_2O$	45
		Nd^{+++} (soluție)	45

Variația constantei Δ cu compoziția chimică a combinațiilor dovedește că ea este datorată în mare măsură forțelor de schimb.

Ca și elementele pămînturilor rare, elementele din grupele de tranziție și ionii lor depind de asemenea de un strat interior incomplet [2]). În prima grupă, de la scandiu ($Z = 21$) pînă la zinc ($Z = 30$), este incomplet stratul $3d$. Numărul electronilor stratului $3d$, începînd de la ionul Sc^{+++} și

[1]) P. Weiss, *J. Phys*, 6, 661 (1907). Pentru observații asupra constantei cîmpului molecular: J. B. Goodenough, „Magnetism and the Chemical Bond", New York-London, 1963, p. 81

[2]) Vol. I, 1, p, 477.

sfîrșind la ionul Zn^{++}, crește de la 0 la 10. Primul și ultimul membru din grupă sînt diamagnetici dar ceilalți, cu număr intermediar de electroni sînt paramagnetici. A doua grupă, de la ytriu ($Z = 39$) la cadmiu (48) are incomplet stratul $4d$. La ultimii doi ioni din grupă, Ag^{+} și Cd^{++} stratul $4d$ este saturat și ionii sînt diamagnetici. În grupa a treia, de la hafniu ($Z = 72$) pînă la mercur ($Z = 80$) este incomplet stratul $5d$. Ultimii doi membri din grupă, Au și Hg, precum și ionii lor sînt diamagnetici. Actinidele, de la radiu ($Z = 88$) la uraniu ($Z = 92$) formează o altă grupă de tranziție, în care incomplet este stratul $6d$.

Spre deosebire de ionii elementelor pămînturilor rare, ionii elementelor din grupele de tranziție au stratul incomplet d din învelișul electronic situat mai spre periferia învelișului, din care cauză nu este atît de bine ecranat față de influențele externe.

Momentele magnetice efective ale acestor ioni sînt mai mici decît ale ionilor pămînturilor rare deoarece primele se datoresc stratului d care dispune de 10 locuri pentru electroni, pe cînd ionii pămînturilor rare dispun de 14 locuri în stratul $4f$.

O dificultate se ridică în legătură cu determinarea contribuției momentului orbital al electronilor la susceptibilitatea paramagnetică. Cea mai bună concordanță cu experiența s-a obținut neglijînd complet momentele orbitale și raportînd întregul magnetism al ionilor elementelor tranziționale numai la spinul electronilor. În aceste condiții, ecuațiile (XII, 1—22) și (XII, 1—23) devin :

$$\chi_M = \frac{N\mu_B^2}{3kT}[4S(S+1)], \qquad \text{(XII, 2—5)}$$

$$p_{ef.} = 2\sqrt{S(S+1)}. \qquad \text{(XII, 2—6)}$$

De asemenea, cunoscînd multiplicitatea $r = 2S+1$ a termenilor spectrali [1]), se deduce numărul $n = r - 1$ al electronilor neîmperecheați, de unde :

$$p_{ef.} = \sqrt{n(n+2)}. \qquad \text{(XII, 2—7)}$$

În tabloul XII—2 sînt date numerele efective de magnetoni Bohr pentru ionii primei grupe de tranziție, calculate cu ajutorul ecuației (XII, 2—7) și determinate experimental. Concordanța dintre cele două serii de valori este, cu puține excepții, mulțumitoare.

Din cauza cîmpului cristalin și efectelor de schimb, susceptibilitățile nu urmează legea simplă a lui Curie ci legea lui Curie-Weiss. Dar și aceasta își păstrează valabilitatea numai la temperaturi nu prea coborîte. La temperaturi joase (sub 70°K) susceptibilitatea crește mai încet cu coborîrea temperaturii decît prevede formula (XII, 2—2) : apar

[1]) Vol. I, 1, p. 170.

TABLOUL XII – 2

Numerele efective de magneloni Bohr pentru ionii primei grupe de tranziție

Ionii	Electroni 3d	Termenul	$p_{ef.}\sqrt{n(n+2)}$	$p_{ef.}$ (exp.)
Sc^{+++}, Ti^{++++}, V^{+++++}	0	$^1S_0$	0,00	0,0 0,0 0,0
Ti^{+++}, V^{++++}	1	$^2D_{3/2}$	1,73	1,77—1,79
Ti^{++}, V^{+++}	2	$^3F_2$	2,83	— 2,76—2,85
V^{++}, Cr^{+++}, Mn^{++++}	3	$^4F_{3/2}$	3,87	3,81—3,86 3,68—3,86 4,01
Cr^{++}, Mn^{+++}	4	$^5D_0$	4,90	4,80 5,00
Mn^{++}, Fe^{+++}	5	$^6S_{5/2}$	5,92	5,2—5,96 5,4—6,0
Fe^{++}, Co^{+++}	6	$^5D_4$	4,90	5,0—5,5 (2,5)
Co^{++}	7	$^4F_{9/2}$	3,87	4,4—5,2
Ni^{++}	8	$^3F_4$	2,83	2,9—3,4
Cu^{++}	9	$^2D_{5/2}$	1,73	1,8—2,2
Cu^{+}, Zn^{++}	10	$^1S_0$	0,00	0,0 0,0

anomalii criomagnetice. Una dintre cauzele acestor anomalii poate fi cîmpul magnetic molecular amintit mai sus.

3. PARAMAGNETISMUL MOLECULAR

Marea majoritate a moleculelor bi- și poliatomice sînt diamagnetice deoarece conțin un număr par de electroni, constituiți în straturi complete, neutre din punct de vedere magnetic. Există însă un număr mic de elemente moleculare și compuși anorganici ale căror molecule au moment magnetic permanent și sînt deci paramagnetice. Radicalii liberi organici, dispunînd de electroni neîmperecheați sînt de asemenea paramagnetici.

Dacă intervalele dintre termenii multipleților unei molecule biatomice sînt mici comparativ cu kT, susceptibilitatea sa moleculară este dată de expresia:

$$\chi_M = \frac{N\mu_B^2}{3kT}\,[4S(S+1)+\Lambda^2], \qquad \text{(XII, 3—1)}$$

în care produsul $L(L+1)$ din (XII, 1—22) a fost înlocuit prin pătratul numărului cuantic Λ al proiecției momentului orbital total L pe axa

internucleară [1]). Cînd intervalele dintre termenii multipleților sînt, dimpotrivă, foarte mari față de kT, este valabilă expresia:

$$\chi_M = \frac{N\mu_B^2}{3kT}(\Lambda + 2\Sigma)^2. \qquad \text{(XII, 3—2)}$$

în care Σ este numărul cuantic al proiecției spinului rezultant pe axa internucleară.

Molecula de oxigen, deși are un număr par de electroni, doi din ei rămîn neîmperecheați și molecula este astfel puternic paramagnetică. Starea sa normală [2]) este $^3\Sigma$, adică $\Lambda = 0$, $S = 1$. Intervalele dintre termenii multipleților fiind mici comparativ cu kT, susceptibilitatea moleculară a oxigenului este dată de (XII, 3—1):

$$\chi_M = 8\frac{N\mu_B^2}{3kT} = \frac{0{,}993}{T}. \qquad \text{(XII, 3—3)}$$

La 20°C, susceptibilitatea moleculară a oxigenului este $3\,390 \cdot 10^{-6}$. Pentru produsul $\chi_M T$ s-au obținut valori experimentale [3]) cuprinse între 0,970 și 1,021, cu o medie de 0,991, în bun acord cu valoarea teoretică 0,993.

La presiuni ridicate și în stare lichidă, susceptibilitatea oxigenului nu mai urmează ecuația (XII, 3—3) ci legea Curie-Weiss: $\chi_M(T + \Delta T) = C$, în care constanta Δ depinde de densitate.

Molecula biatomică de sulf S_2 este asemănătoare moleculei de oxigen. Datele spectroscopice arată că starea sa fundamentală este de asemenea $^3\Sigma$ ca și a moleculei O_2. Vaporii de sulf sînt paramagnetici, așa cum era de așteptat. Momentul magnetic al moleculei, la 600°C, este 2,4 magnetoni Bohr, în timp ce la spinul a doi electroni neîmperecheați corespunde un moment de 2,83 μ_B. Avînd în vedere dificultățile experimentale și prezența în vaporii de sulf a moleculelor S_6 și S_8 alături de S_2, concordanța dintre valorile experimentale și teoretice trebuie considerată satisfăcătoare

O altă moleculă biatomică paramagnetică este oxidul azotic NO. dar susceptibilitatea sa depinde de temperatură. Starea fundamentală [4]) a moleculei NO este un dublet $^2\Pi_{3/2}$ și $^2\Pi_{1/2}$. Deci $\Lambda = 1$, $\Sigma = \pm 1/2$, $\Omega = \Lambda + \Sigma = 3/2,\ 1/2$.

Diferența dintre energiile acestor două nivele este de ordinul kT. În cazul acesta Van Vleck a dedus [5]) pentru susceptibilitate următoarea formulă:

$$\chi_M = \frac{4N\mu_B^2}{3kT}\,\frac{1 - e^{-x} + xe^{-x}}{x + xe^{-x}}, \qquad \text{(XII, 3—4)}$$

unde $x = \dfrac{\Delta E}{kT} \sim \dfrac{173}{T}$, ΔE fiind diferența dintre nivelele dubletului $^2\Pi$, egală cu 120 cm^{-1}. Punînd:

$$\mu_{ef.} = 2\mu_B\sqrt{\frac{1 - e^{-x} + xe^{-x}}{x + xe^{-x}}} \qquad \text{(XII, 3—5)}$$

---

[1]) Vol. I, 1, p. 202, 398.
[2]) Vol. I, 1, p. 389.
[3]) Tabloul datelor experimentale: P. W. Selwood, op. cit., p. 118.
[4]) Vol. I, 1, p. 399.
[5]) J. H. Van Vleck, „Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", Oxford, 1932, p. 269.

rezultă :

$$\chi_M = \frac{N\mu_{ef.}}{3kT} \qquad \text{(XII, 3—6)}$$

Figura XII—2 permite compararea datelor experimentale cu valorile calculate ale numărului efectiv de magnetoni Bohr. Concordanța dintre valorile experimentale și teoretice este deosebit de bună.

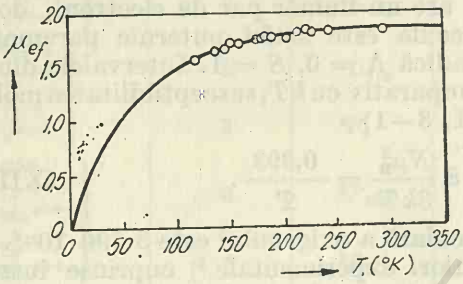


Fig. XII — 2. — Numărul $\mu_{ef.}$ al oxidului azotic, în funcție de temperatură.

Numeroase combinații chimice care conțin oxid azotic sînt paramagnetice. Așa este sarea lui Fremy $(KSO_3)_2NO$. Prin oxidarea sulfonatului de potasiu hidroxilamină ia naștere dimerul $[(KSO_3)_2NO]_2$, format din cristale galbene diamagnetice. În soluție apoasă aceasta se desface :

$$[(KSO_3)_2NO]_2 \rightleftharpoons 2(KSO_3)_2NO$$

iar soluția rezultată este violetă, paramagnetică.

Oxizii diaril-azotici formează o altă clasă de combinații paramagnetice. Cel mai simplu reprezentant este oxidul difenilazotic $(C_6H_6)_2NO$. Momentul său la 18°C este de 1,71 magnetoni Bohr, corespunzînd la un spin neîmperecheat. Un moment magnetic identic posedă oxidul di-*p*-anisol nitric $(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_2NO$. La variația temperaturii urmează legea Curie-Weiss $\chi(T + \Delta) = C$, în care $\Delta = 13$.

Oxizii clorului ClO_2, ClO_3 și Cl_2O_6 sînt paramagnetici. Între —40° și 10°C, variația susceptibilității acestuia din urmă se poate explica prin existența echilibrului :

$$Cl_2O_6 \rightleftharpoons 2\ ClO_3$$

Faza gazoasă este formată din monomerul ClO_3 care avînd un număr impar de electroni este paramagnetic. Datele magnetice permit determinarea constantei și căldurii de disociație.

Oxizii metalelor alcaline de compoziția R_2O_4 (R = K, Rb, Cs), numiți tetroxizi, sînt paramagnetici. Între 90 și 200°C, momentele lor corespund la ceva peste un spin electronic neîmperecheat (1,84—1,97 magnetoni Bohr).

Dar măsurătorile de susceptibilitate magnetică au revoluționat studiul radicalilor liberi și au permis verificarea teoriilor privind stabilitatea acestora. A fost studiat un număr mare de hexaariletani. Cel mai simplu reprezentant, hexafeniletanul se disociază conform schemei :

$$(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3 \rightleftharpoons 2(C_6H_5)_3C$$

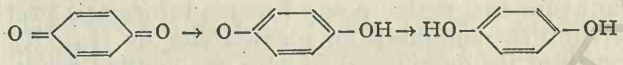
rezultînd radicalul liber trifenilmetil. Susceptibilitatea sa moleculară este egală cu $1\ 270.10^{-6}$ și corespunde unui spin electronic neîmperecheat.

Hidrazilii cum este α, α-difenil-β-picrilhidrazilul :

$$(C_6H_5)_2N-N-C_6H_2(NO_2)_3$$

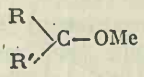
conţin azot bivalent şi sînt puternic disociaţi chiar şi în stare solidă. Momentul magnetic : 1,66—1,73 magnetoni Bohr, corespunde la un spin liber.

Prin reducerea chinonelor la hidrochinone iau naştere, ca produşi intermediari nestabili, semichinonele :



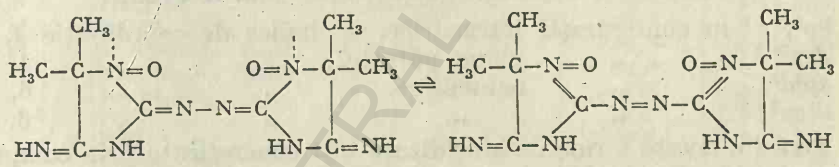
care au un număr impar de electroni. Ele pot fi stabilizate în soluţii alcaline formînd ionul semichinonic paramagnetic.

Unele cetone aromatice (benzofenona, cetona lui Michler, ...) tratate cu metale alcaline dau naştere la cetili metalici de forma :



în care Me reprezintă atomul metalic. În soluţii se prezintă ca radicali paramagnetici a căror concentraţie variază cu natura metalului şi a solventului.

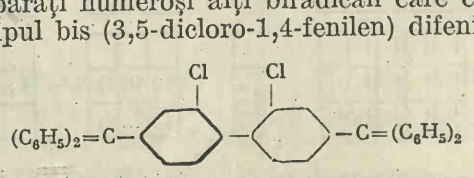
Un interes deosebit prezintă *biradicalii*, a căror moleculă conţine doi electroni cu spin neîmperecheat. Cel dintîi biradical — porfiridina — a fost preparat de Piloty şi Vogel[1] :



Porfiridină paramagnetică Porfiridină diamagnetică

Prezintă o susceptibilitate magnetică care corespunde la 2 spini neîmperecheaţi. Numărul efectiv de magnetoni Bohr depinde însă de temperatură şi tinde spre zero la temperaturi foarte joase. Fenomenul poate fi datorat deplasării echilibrului dintre forma paramagnetică şi diamagnetică, paralel cu coborîrea temperaturii, în favoarea acesteia din urmă.

Au fost preparaţi numeroşi alţi biradicali care conţin două grupe difenil-metil, de tipul bis (3,5-dicloro-1,4-fenilen) difenil-metil :



Concentraţia biradicalilor din această clasă depinde de natura grupelor legate de carbonul nesaturat. Astfel, înlocuind cele 4 grupe fenil din compusul precedent prin grupe $C_6H_5-C_6H_5$ — rezultă un compus cu 80% biradicali liberi.

[1] O. Piloty, W. Wogel, *Ber.*, **36**, 1283 (1903).

4. COMBINAȚII COORDINATIVE ALE ELEMENTELOR DE TRANZIȚIE

Compușii elementelor de tranziție oferă cercetărilor magnetice un cîmp larg și interesant de aplicare. Faptul este datorat influenței puternice pe care grupele coordinate învecinate o exercită asupra electronilor *d*, afectînd sensibil proprietățile magnetice ale ionilor proveniți de la aceste elemente, odată cu participarea lor la formarea combinațiilor coordinative. Cunoscînd mecanismul interacțiilor dintre liganzi și atomii centrali, studiul proprietăților magnetice poate furniza informații prețioase privind legăturile și structura combinațiilor elementelor de tranziție.

Pentru studiul influenței moleculelor sau ionilor asupra electronilor *d* din ionii elementelor de tranziție, dispunem de trei metode [1] :

— metoda legăturilor de valență,
— metoda cîmpului cristalin și a cîmpului liganzilor,
— metoda orbitalelor moleculare.

După prima metodă, mecanismul [2] de formare a unui compus coordinativ este caracterizat prin trei momente : formarea cationului, hibridizarea unor orbitale apropiate și ocuparea lor de grupele coordinate prin perechi de electroni. Așezarea acestor grupe și orbitalele hibridizate determină stereochimia particulei rezultate (moleculă, ion). Electronii nelianți se aranjează în conformitate cu regula lui Hund, după care configurația cea mai stabilă conține numărul maxim de electroni neîmperecheați, în orbitalele rămase. În compușii elementelor tranziționale din prima serie următoarele hibridizări se întîlnesc mai frecvent :

sp^3,	în configurații	tetraedrice,	indice de coordinație		4,
dsp^2	,,	plane pătrate,	,,	,,	4,
sp^3d^2,	,,	octaedrice,	,,	,,	6,
d^2sp^3	,,	,,	,,	,,	6.

Trei din aceste forme de hibridizare sînt concretizate prin compușii manganului bi-, și trivalent reprezentați în figura XII—3. Pe marginea

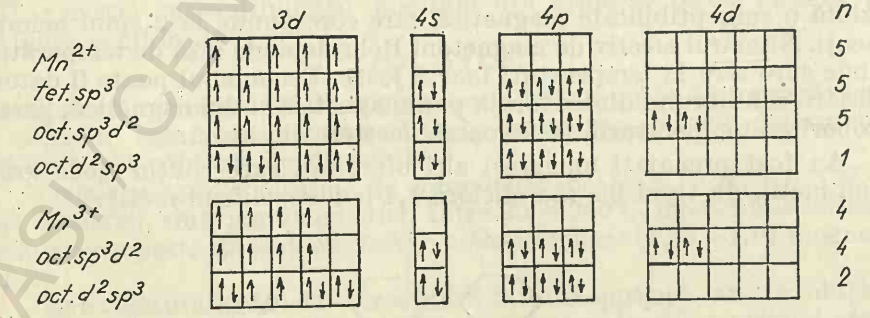


Fig. XII—3. — Compușii manganului bi- și trivalent. Hibridizarea coordinativă

din dreapta a figurii este dat numărul electronilor *d* neîmperecheați. Se admite frecvent că, la elementele de tranziție din prima serie, diferența

[1] Vol. I, 1, p. 476.
[2] Vol. I, 1, p. 480, 482.

de energie dintre termenii multipleților este mică în comparație cu kT iar momentul orbital rezultant este egal cu zero : $L = 0$.

Momentul magnetic al complexului coordinativ este dat atunci de expresiile (XII, 2—6) și (XII, 2—7). El depinde deci de numărul electronilor neîmperecheați. Deși corespondența dintre n, natura legăturii și valență nu este totdeauna unică, totuși determinarea experimentală a momentului magnetic, însoțită eventual de alte date fizico-chimice, este de mare utilitate pentru a alege soluția cea mai bună dintre diferitele soluții posibile.

Din tabloul XII—3 se poate vedea legătura dintre momentul efectiv $\mu_{ef.}$ exprimat în magnetoni Bohr și configurația unor combinații coordinative. Momentele magnetice sînt determinate experimental iar numărul n este dedus. Acesta este apoi acordat cu diferitele aranjamente, după exemplele schițate în legătură cu compușii manganului. În prima coloană este dată starea stratului d după formarea cationului central. În cazurile în care μ_{ef} determinat experimental depășește valoarea calculată, din penultima coloană, se admite o „contribuție orbitală" reziduală ($L \neq 0$).

TABLOUL XII—3

Momentele magnetice și structura complexelor elementelor de tranziție din prima serie [1])

Cationul	Formularea complexului	Configurația spațială	Orbitale hibride	n	μ_{ef} din spin.	μ_{ef} experim.
d^1	$[TiF_6]K_3$	octaedrică	d^2sp^3	1	1,73	1,70
d^3	$[Cr(NH_3)_6]Br_3$	„	d^2sp^3	3	3,88	3,77
d^4	$[Cr\ dipi_3]Br_2 \cdot 4H_2O$	„	d^2sp^3	2	2,83	3,27
d^5	$[Mn(CN)_6]K_3 \cdot 3H_2O$	„	d^2sp^3	1	1,73	2,18
	$[Mn\ pi_6]Br_2$	„	sp^3d^2	5	5,92	6,00
	$[FeF_6]Na_3$	„	sp^3d^2	5	5,92	5,85
	$[Fe(CN)_6]K_3$	„	d^2sp^3	1	1,73	2,25
d^6	$[Fe(NH_3)_6]Cl_2$	„	sp^3d^2	4	4,00	5,45
	$[Fe(CN)_6]K_4$	„	d^2sp^3	0	0	0
	Fe(II) ftalocianină	plană	dsp^2	2	2,83	3,96
	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	octaedrică	d^2sp^3	0	0	0
d^7	$[Co\ en_3]SO_4$	„	sp^3d^2	3	3,88	4,56
	$[Co(NO_2)_6]BaK_2$	„	d^2sp^3	1	1,73	1,88
	$[Co\ pi_2Cl_2]$ violet	„	sp^3d^2	3	3,88	5,15
	$[Co\ pi_2Cl_2]$albastru	tetraedrică	sp^3	3	3,88	4,42
	Co(II) ftalocianină	plană	dsp^2	1	1,73	2,73
d^8	$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	octaedrică	sp^3d^2	2	2,83	3,32
d^9	$[Cu\ en_3](ClO_4)_2$	„	sp^3d^2	1	1,73	1,96

În tabloul XII—4 este dat numărul electronilor neîmperecheați care corespunde la diferitele configurații pentru straturile d de la d^1 la d^9 ale cationilor.

Determinarea momentului magnetic permite uneori să se

TABLOUL XII — 4

Valorile numărului n pentru diferite configurații [1])

Numărul electronilor d	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Config. octaedrică sp^3d^2	1	2	3	4	5	4	3	2	1
Config. octaedrică d^2sp^3	1	2	3	2	1	0	1	0	1
Config. tetraedrică sp^3	1	2	3	4	5	4	3	2	1
Config. plan-pătrată dsp^2	1	2	3	4	3	2	1	0	1

[1]) A. EARNSHAW, „Introduction to Magnetochemistry", London—New York, 1968, p.35

determine valența și configurația unui compus coordinativ. Astfel, în nitroprusiatul de sodiu $[Fe(CN)_5NO]Me_2^I$ se poate crede că fierul este trivalent și monoxidul de azot NO neutru. Compusul este însă diamagnetic, ceea ce se explică numai dacă fierul este bivalent, în configurația d^2sp^3 (numărul electronilor d, șase) cu grupa coordinată NO^+. O problemă similară pune compoziția inelului brun format în reacția de evidențiere a ionului nitric. Soluțiile apoase ale compusului, obținute prin acțiunea monoxidului de azot asupra soluțiilor sărurilor feroase, prezintă un moment de 3,9 magnetoni Bohr. Acest rezultat sugerează un cation cu stratul d^7 și 3 electroni neîmperecheați, în ionul complex $[Fe(H_2O)_5NO]^{++}$ care conține Fe^+ și NO^+, concluzie confirmată de spectrele din infraroșu.

Uneori nu este posibil să se atribuie o structură sigură unui compus coordinativ pe baza valorilor momentului magnetic. Astfel, complecșii octaedrici ai Ni(II) prezintă un moment cuprins între 2,9—3,3 iar cei tetraedrici între 3,2—4,0 magnetoni Bohr, cu o apreciabilă suprapunere între cele două domenii de valori. Complexul Ni (acetilacetonat)$_2$ pentru care $\mu_{ef.} = 3{,}2$ magnetoni Bohr a fost menționat frecvent ca exemplu de configurație tetraedrică sp^3. Determinările de structură cu raze X au arătat că în realitate este octaedric.

Din considerațiile precedente reies principalele limite ale metodei legăturilor de valență. În primul rînd nu se explică de ce momentele efective determinate experimental sînt în multe cazuri superioare celor deduse din valoarea spinului. De asemenea, așa cum rezultă din ultimul exemplu și din tabloul XII—4 distincția dintre configurația octaedrică sp^3d^2 și cea tetraedrică sp^3, este nesigură sau inexistentă.

Cînd ionul metalic intră într-o combinație coordinativă, grupele coordinate — liganzii — exercită asupra sa o acțiune electrostatică. Dacă liganzii nu sînt încărcați negativ, ei sînt polarizați de sarcinile pozitive ale cationului și deci se comportă ca și cînd ar fi încărcați. Acțiunea electrostatică a liganzilor — cîmpul lor electrostatic — influențează electronii cationului. Acest efect, neglijat de metoda legăturilor de valență, stă în centrul metodei cîmpului cristalin și cîmpului liganzilor [1]).

Cîmpul electrostatic creat de liganzi nu are simetrie sferică. Cea mai înaltă simetrie a cîmpului liganzilor este cubică — în complexele cu configurație octaedrică — și tetraedrică.

Complexele octaedrice conțin 6 liganzi sau atomi donori, pe care-i putem presupune apropiindu-se de cationul central de-a lungul axelor x, y, z. Legătura dintre cele 3 axe și cele 5 orbitale d este reprezentată în figura XII — 4. În ionul liber, orbitalele corespund la aceeași energie — sînt *degenerate*. Cînd liganzii se apropie, unii electroni din orbitale se resping, energia orbitalelor crește și totodată degenerarea este suprimată: orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2}, care se află de-a lungul axelor x, y, z sînt mai accentuat destabilizate decît orbitalele d_{xy}, d_{xz} și d_{yz} care se află între axe. Primul set de orbitale se notează prin d_γ sau e_g iar al doilea prin d_ε sau t_{2g}. În figura XII — 5 este reprezentată despicarea orbitalelor d. Diferența de energie Δ_0 dintre cele două seturi de orbitale [2]) se notează prin 10 Dq.

---

[1]) Vol. I, 1, p. 484.
[2]) Vol. I, 1, p. 489.

Odată cu suprimarea degenerescenței, este anulată contribuția orbitală la momentul magnetic, care rămîne dependent numai de spin. Această consecință rezultă mai clar analizînd producerea momentului unghiular în orbitalele d ale unui ion liber. În modelul lui Bohr, momentul unghiular orbital provine din rotația electronului în jurul nucleului. În mecanica cuantică, momentul orbital este asociat cu interschimbarea unei orbitale

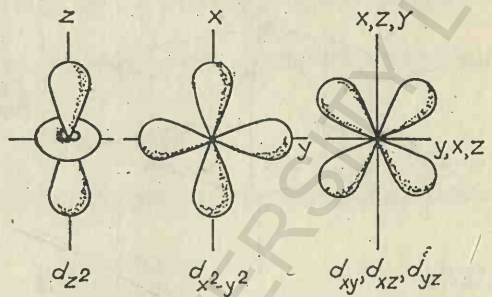


Fig. XII—4. — Legătura dintre axele de coordonate și orbitalele d.

cu alta prin rotație în jurul unei axe adecvate. Orbitalele d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} se pot transforma una în alta prin rotație de 90° în jurul axelor corespunzătoare iar d_{xy} se transformă în $d_{x^2-y^2}$ printr-o rotație de numai 45° în jurul axei z. Pentru un electron dintr-un ion liber sînt posibile toate aceste rotații și momentul unghiular orbital se poate desfășura complet.

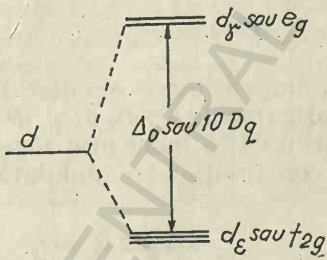


Fig. XII—5. — Despicarea orbitalelor d în complexele octaedrice.

În urma acțiunii cîmpului octaedric al liganzilor interschimbarea orbitalelor d_{xy} și $d_{x^2-y^2}$ nu mai este posibilă. Apoi, deși interschimbarea în cadrul setului d_ε este încă energetic posibilă, condiția ca orbitalele să nu conțină electroni cu același spin este acum încă mai limitativă. În ionii liberi, această condiție exclude numai contribuția orbitalelor d^5 și d^{10} ($L = 0$), pe cînd acum contribuția orbitalelor este anihilată în toate cazurile care implică configurațiile d^3 sau d^6, independent de numărul electronilor din setul d_γ.

Din figura XII — 4 se vede că orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2}, avînd forme diferite, nu pot fi interschimbate și deci nu li se poate asocia moment unghiular orbital. De aceea, setul d_γ este denumit *dublet nemagnetic*. Această denumire nu implică nici o restricție privind momentul unghiular de spin al electronilor din setul d_γ, care rămîne neafectat. Configurațiile electronice d^1, d^2, d^4 sau d^5 pot da naștere la o oarecare contribuție orbitală a momentului magnetic, care poate depăși valorile deduse numai din spin : tabloul XII — 3.

În complexe tetraedrice, liganzii nu se mai distribuie în jurul atomului central după axele x, y, z (fig. XII — 6). Așa cum se poate vedea din figura XII — 4, orbitalele d_{xy}, d_{xz} și d_{yz} fiind cele mai apropiate de liganzi sînt primele care se destabilizează, contrar comportării lor în com-

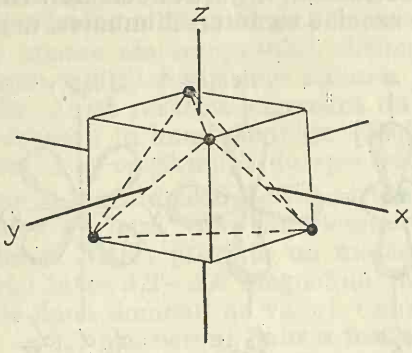


Fig. XII—6. — Distribuția liganzilor în complexele tetraedrice.

plexele octaedrice. Orbitalele d se despică deci într-un set superior d_ε sau t_2 din trei orbitale și un set inferior d_γ sau e, din două (fig. XII—7). Spre deosebire de orbitalele d_γ din complexele octaedrice, orbitalele d_ε, deși mai apropiate de liganzi, nu sînt orientate spre liganzi. Din această cauză și fiind totodată în număr mai mic, energia de despicare Δ_t este mai mică decît cea octaedrică :

$$\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_0.$$

Din cauza despicării reduse, împerecherea spinilor în complexele tetraedrice este improbabilă. În configurațiile d^3, d^4, d^8 și d^9 este păstrată în schimb o oarecare contribuție orbitală la momentul magnetic pe cînd în celelalte configurații d, această contribuție este anihilată.

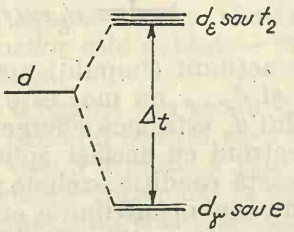


Fig. XII—7. — Despicarea orbitalelor d în complexele tetraedrice.

În considerațiile de mai înainte a fost complet neglijată cuplarea spin-orbită. Este greu de ținut seamă de acest efect dacă acțiunea cîmpului liganzilor este privită numai din punctul de vedere al ocupării de electroni a orbitalelor atomice. Pentru a include cuplarea spin-orbită, în locul acesteia trebuie luat în considerare efectul diferitelor interacțiuni dintre electroni asupra termenilor spectrali ai ionului. O tratare completă ar urma să cuprindă următoarele părți :

— schema interacțiilor dintre electroni,

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

— despicarea termenilor spectrali în nivele separate de energie și efectul aplicării unui cîmp magetic,

— calcularea susceptibilității magnetice, considerînd distribuția ionilor între diferitele nivele de energie.

Din acest program vom prezenta mai întîi o ecuație adecvată a susceptibilității după Van Vleck. Din primele două puncte [1]) vom reține doar cîteva concluzii, strict necesare pentru a pune în valoare ecuația obținută pentru susceptibilitate.

Variația de energie a unui dipol magnetic, în urma aplicării unui cîmp magnetic H este dată de relația:

$$E = -\mu H,$$

în care μ este proiecția momentului pe direcția cîmpului. Diferențiind relația, rezultă:

$$\mu = -\frac{\partial E}{\partial H}. \qquad \text{(XII, 4—1)}$$

Energia E_i a unui nivel determinat i al unui ion care se află într-un cîmp magnetic H, poate fi reprezentată prin expresia generală:

$$E_i = E_{i(0)} + E_{i(1)}H + E_{i(2)}H^2 + \ldots, \qquad \text{(XII, 4—2)}$$

în care $E_{i(0)}$ este energia nivelului i în absența cîmpului magnetic, $E_{i(1)}$ este coeficientul efectului Zeeman de ordinul întîi și $E_{i(2)}$ coeficientul efectului Zeeman de ordinul al doilea. Din (XII, 4—1) și (XII, 4—2) rezultă:

$$\mu_i = -E_{i(1)} - 2E_{i(2)}H - \ldots \qquad \text{(XII, 4—3)}$$

Dacă $\bar{\mu}$ este media proiecției μ_i pentru o moleculă, atunci putem scrie consecutiv:

$$I = \frac{N\bar{\mu}}{V}, \quad \chi = \frac{I}{\rho H} = \frac{I}{H} : \frac{M}{V}, \quad \chi_M = \frac{IV}{H} = \frac{N}{H}\bar{\mu}, \qquad \text{(XII, 4—4)}$$

N fiind numărul lui Avogadro, V volumul molecular, M greutatea moleculară, iar I intensitatea de magnetizare. Dar, prin definiție:

$$\bar{\mu} = \frac{\Sigma n_i \mu_i}{N},$$

iar potrivit legii de repartiție a lui Boltzmann:

$$n_i = n_0 e^{-\frac{E}{kT}},$$

[1]) O prezentare sistematică este dată de A. Earnshaw, op. cit. p. 48 — 68. A se vedea de asemenea: B. N. Figgis, „Introduction to Ligand Fields", New York—London—Sidney, 1967, p. 261.

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

n_i fiind numărul de molecule dintr-un mol care se găsesc la nivelul i. Din ultimele două ecuații rezultă:

$$\bar{\mu} = \frac{n_0 \Sigma \mu_i \, e^{-\frac{E_i}{kT}}}{n_0 \Sigma \, e^{-\frac{E_i}{kT}}}. \qquad \text{(XII 4—5)}$$

Din ecuația (XII, 4—2) se obține:

$$e^{-E_i/kT} = e^{-\frac{E_{i(0)}+E_{i(1)}H+E_{i(2)}H^2+\dots}{kT}} = e^{-\frac{E_{i(0)}}{kT}} \, e^{-\frac{E_{i(1)}H+E_{i(2)}H^2+\dots}{kT}}.$$

Presupunînd că $E_{1(1)} H + E_{1(2)}H^2 + \dots \ll kT$, următoarea simplificare se poate face:

$$e^{-\frac{E_i}{kT}} \sim \left(1 - \frac{E_{i(1)}H}{kT}\right) e^{-\frac{E_{i(0)}}{kT}}. \qquad \text{(XII, 4—6)}$$

Introducînd (XII, 4—3) și (XII, 4—6) în (XII, 4—5), rezultă:

$$\bar{\mu} \sim \frac{\Sigma(-E_{i(1)} - 2E_{i(2)}H)\left(1 - \frac{E_{i(1)}H}{kT}\right) e^{-\frac{E_{i(0)}}{kT}}}{\Sigma\left(1 - \frac{E_{i(1)}H}{kT}\right) e^{-\frac{E_{i(0)}}{kT}}}. \qquad \text{(XII, 4—7)}$$

Deoarece susceptibilitatea substanțelor paramagnetice nu depinde de intensitatea cîmpului, potrivit ecuației (XII, 4—4) nu pot fi reținuți decît termenii în H la numărător și termenii independenți de H la numitor. Această condiție este îndeplinită cînd:

$$\Sigma E_{i(1)} = 0; \qquad \Sigma E_{i(1)} e^{-\frac{E_{i(0)}}{kT}} = 0.$$

În urma acestor simplificări, ecuația (XII, 4—7) ia forma:

$$\bar{\mu} = \frac{H \Sigma\left(\frac{E_{i(1)}^2}{kT} - 2E_{i(2)}\right) e^{-\frac{E_{i(0)}}{kT}}}{\Sigma e^{-\frac{E_{i(0)}}{kT}}}.$$

Din ecuația (XIII, 4 — 4) se obține, pentru susceptibilitatea χ_M:

$$\chi_M = \frac{N \Sigma\left(\frac{E_{i(1)}^2}{kT} - 2E_{i(2)}\right) e^{-\frac{E_{i(0)}}{kT}}}{\Sigma e^{-\frac{E_{i(0)}}{kT}}}. \qquad \text{(XII, 4 — 8)}$$

Este expresia căutată.

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA

Acceptînd schema de cuplare Russell-Saunders [1]), interacţiile dintre electroni urmează ordinea :

$$s_i s_k > l_i\, l_k > s_i\, l_i.$$

Efectul cîmpului liganzilor depinde de intensitatea sa în raport cu aceste interacţii. Pot fi deosebite 4 cazuri :

— Cîmpul liganzilor (LF) este mai mic decît oricare din aceste interacţii :

$$s_i\, s_k > l_i\, l_k > s_i\, l_i > \mathrm{LF}.$$

În acest caz cationul se comportă în cîmpul liganzilor ca ion aproape liber.

— Cîmpul liganzilor este mai mare decît interacţia spin-orbită dar mai mic decît celelalte interacţii :

$$s_i\, s_k > l_i\, l_k > \mathrm{LF} > s_i\, l_i.$$

— Cîmpul liganzilor este mai mare decît cuplarea orbitelor şi spin-orbitelor dar mai mic decît cuplarea spinilor :

$$s_i\, s_k > \mathrm{LF} > l_i\, l_k > s_i\, l_i.$$

Este un cîmp LF mijlociu.

— Cîmpul liganzilor este mai mare decît oricare interacţii :

$$\mathrm{LF} > s_i\, s_k > l_i\, l_k > s_i\, l_i.$$

Este cazul cîmpurilor LF intense.

Pentru complexele metalelor tranziţionale, importante sînt al doilea şi ultimul caz. Cazul întîi corespunde la cvasineparticiparea ionului la formarea de complexe şi poate fi neglijat.

Examinînd acum efectele cuplării spin-orbită asupra termenilor [2]) A şi E, se demonstrează că în acest caz, momentul efectiv $\mu_{ef.}$ este dat de relaţia :

$$\mu_{ef.} = \mu_s \left(1 - \alpha \frac{\lambda}{10\, Dq}\right), \qquad \text{(XII, 4—9)}$$

în care μ_s este momentul dedus numai din spin, potrivit ecuaţiei (XII, 2—6), iar λ este constanta de cuplare pentru termenii implicaţi ; α este egal

[1]) Vol. I, 1, p. 168.
[2]) Pentru semnificarea termenilor § I, 1 şi Apendice I.

cu 2 pentru un termen E dar egal cu 4 pentru un termen A_2; 10 Dq este diferența dintre termeni. Constanta λ este legată de constanta de cuplare a unui singur electron ζ prin relația :

$$\lambda = \pm \frac{\zeta}{S}. \qquad \text{(XII, 4—10)}$$

În tabloul XII — 5 sînt date constantele de cuplare spin-orbită pentru ionii elementelor de tranziție din prima serie.

TABLOUL XII — 5

Constantele de cuplare (cm^{-1}) pentru ionii elementelor de tranziție din prima serie [1]

Ionul	ζ	Nr. electronilor d	Cîmpul liganzilor					
			octaedric, slab		octaedric, intens		tetraedric, slab	
			Termenul fundam.	λ	Termenul fundam.	λ	Termenul fundam.	λ
Ti^{+++}	155	1	$^2T_{2g}$	+ 155	$^2T_{2g}$	+155	^2E	+155
V^{+++}	210	2	$^3T_{1g}$	+ 105	$^3T_{1g}$	+105	$^3A_2$	+105
V^{++}	170	3	$^4A_{2g}$	+ 57	$^4A_{2g}$	+ 57	$^4T_1$	+ 57
Cr^{+++}	275	3	$^4A_{2g}$	+ 92	$^4A_{2g}$	+ 92	$^4T_1$	+ 92
Cr^{++}	230	4	^5E_g	+ 58	$^3T_{1g}$	−115	$^5T_2$	+ 58
Mn^{+++}	355	4	^5E_g	+ 89	$^3T_{1g}$	−178	$^5T_2$	+ 89
Mn^{++}	300	5	$^6A_{1g}$	—	$^2T_{2g}$	−300	$^6A_1$	—
Fe^{+++}	460	5	$^6A_{1g}$	—	$^2T_{2g}$	−460	$^6A_1$	—
Fe^{++}	400	6	$^5T_{2g}$	−100	$^1A_{1g}$	—	^5E	−100
Co^{+++}	580	6	$^5T_{2g}$	−145	$^1A_{1g}$	—	^5E	−145
Co^{++}	515	7	$^4T_{1g}$	−172	^2E_g	−515	$^4A_2$	−172
Ni^{+++}	715	7	$^4T_{1g}$	−238	^2E_g	−715	$^4A_2$	−238
Ni^{++}	630	8	$^3A_{2g}$	−315	$^3A_{2g}$	−315	$^3T_1$	−315
Cu^{++}	830	9	^2E_g	−830	^2E_g	−830	$^2T_2$	−830

Mărimea ζ este totdeauna pozitivă. Semnul + în ecuația (XII, 4 — 10) se utilizează pînă ce se completează jumătate din stratul electronic și după aceea se aplică semnul —. În complexe, ζ poate diferi de valoarea sa din ionul liber; se admite însă că diferența nu depășește erorile experimentale care afectează determinarea momentului $\mu_{ef.}$.

Efectul cuplării spin-orbită asupra momentului $\mu_{ef.}$ poate fi privit ca o schimbare a factorului g din expresia :

$$\mu_{ef.} = g\mu_B\sqrt{S(S+1)},$$

de la $g = 2$, la :

$$g = 2\left(1 - \alpha\frac{\lambda}{10\,Dq}\right).$$

Termenii A și E pot fi deci priviți ca pseudotermeni S în care se ține seamă de contribuția orbitală prin valoarea atribuită factorului g.

[1] A. Earnshaw, op. cit., p. 59.

Din examinarea ecuației precedente decurg concluzii importante.

— Pentru termenii A, E ai unui cîmp slab al liganzilor, λ este pozitiv de la d^1 la d^4, paranteza este subunitară și momentul $\mu_{ef.}$ este mai mic decît cel ce-ar corespunde numai spinului. De la d^6 la d^9, factorul λ este negativ rezultînd o creștere a acestui moment peste valoarea datorată numai spinului.

În cazul d^7, într-un cîmp intens al liganzilor, $2S = 1$, $\lambda = -\zeta$, paranteza din ecuație este supraunitară și $\mu_{ef.}$ trece de 1,73 μ_B, în acord cu datele din tabloul XII — 3.

— Cînd energia 10 Dq este mult mai mare decît kT, contribuția parantezei la moment este independentă de temperatură.

Pentru exemplificare să considerăm compusul $[Ni(H_2O)_6]^{++}$ pentru care 10 Dq, obținut din date spectroscopice, este 8 900 cm^{-1}; în tabloul XII — 5 găsim $\lambda = -315$ iar în tabloul XII — 3, momentul compusului $[Ni(NH_3)_6]^{++}$, cu structură identică datorat numai spinului, este 2,83 μ_B. Cum termenul fundamental este $^3A_{2g}$, $\alpha = 4$ și deci:

$$\mu_{ef.} = 2{,}83\left(1 + \frac{1\,260}{8\,900}\right) = 3{,}23\ \mu_B.$$

Rezultatul calculului concordă bine cu datele experimentale obținute atît pentru hidratul $[Ni(H_2O)_6]^{++}$ cît și pentru amoniacatul $[Ni(NH_3)_6]^{++}$.

Pentru termenii T, contribuția orbitală este apreciabilă.

Trecînd peste analiza de amănunt, redăm expresia susceptibilității moleculare:

$$\chi_M = \frac{N\mu_B^2}{3kT}\,\frac{\left[\left(3 - \frac{8}{x}\right)e^{-3x/2} + \frac{8}{x}\right]}{e^{-3x/2} + 2}, \qquad \text{(XII, 4—11)}$$

în care $x = \dfrac{\lambda}{kT}$. Punînd:

$$\chi_M = \frac{N\mu_{ef.}^2\,\mu_B^2}{3\,kT},$$

rezultă pentru $\mu_{ef.}$, ecuația:

$$\mu_{ef.}^2 = \frac{\left(3 - \frac{8}{x}\right)e^{-3x/2} + \frac{8}{x}}{e^{-3x/2} + 2} = \frac{8 + (3x - 8)\,e^{-3x/2}}{x[2 + e^{-3x/2}]}. \qquad \text{(XII, 4—12)}$$

Această ecuație se aplică atît în cazul cîmpurilor slabe octaedrice cît și pentru cele tari precum și într-un cîmp tetraedric pentru ionul d^9, cu observația că în cazul din urmă λ este negativ.

Pentru celelalte configurații cu termeni T se obțin rezultatele redate în tabloul XII — 6.

TABLOUL XII — 6

Momentele magnetice ale ionilor elementelor de tranziție cu termeni fundamentali T în cîmpuri cubice [1])

Configurația	λ	Termenul fundamental	$\mu^2_{ef.}$
		Cîmp LF slab	
d^1 octaedrică d^3 tetraedrică	$+\zeta$ $-\zeta$	$^2T_2$	$\dfrac{8+(3x-8)\,e^{-3x/2}}{x(2+e^{-3x/2})}$
d^2 octaedrică d^8 tetraedrică	$+\frac{\zeta}{2}$ $-\frac{\zeta}{2}$	$^3T_1$	$\dfrac{3[0{,}625+6{,}8+(0{,}125x+4{,}09)\,e^{-3x}-10{,}89e^{-9x/2}]}{x(5+3e^{-3x}+e^{-9x/2})}$
d^6 octaedrică d^4 tetraedrică	$-\frac{\zeta}{4}$ $+\frac{\zeta}{4}$	$^5T_2$	$\dfrac{3[28x+9{,}33+(22{,}5x+4{,}17)e^{-3x}+(24{,}5x-13{,}5)\,e^{-5x}]}{x(7+5e^{-3x}+3e^{-5x})}$
d^7 octaedrică d^3 tetraedrică	$-\frac{\zeta}{3}$ $+\frac{\zeta}{3}$	$^4T_1$	$\dfrac{3[3{,}15x+3{,}92+(2{,}84x+2{,}13)\,e^{-15x/4}+(4{,}7x-6{,}05)\,e^{-6x}]}{x(3+2e^{-15x/4}+e^{-6x})}$
		Cîmp LF tare	
d^1 octaedrică d^5 „	$+\zeta$ $-\zeta$	$^2T_2$	ca și la cîmpul LF slab, d^1 octaed.
d^2 octaedrică d^4 „	$+\frac{\zeta}{2}$ $-\frac{\zeta}{2}$	$^3T_1$	$\dfrac{3[5x+15+(x+9)\,e^{-2x}-24\,e^{-3x}]}{2x(5+3e^{-2x}+e^{-3x})}$

În figura XII — 8 este trasată, ca exemplu, variația momentului $\mu_{ef.}$ (în magnetoni Bohr) în funcție de temperatură pentru termenii $^2T_2$. Momentele ionilor individuali sînt marcate pentru $T = 300°K$, utilizînd valorile factorului λ pentru ionii liberi [2]).

Privitor la efectul cuplării spin-orbită este de reținut concluzia că complexele în care nu există contribuție orbitală în termenii fundamentali (A, E), posedă momente magnetice independente de temperatură (ecuația (XII, 4 — 9)), pe cînd complexele în care există contribuție orbitală în termenul fundamental (T) dau momente care depind de temperatură.

[1]) A. Earnshaw, op. cit., p. 63.
[2]) Reprezentările pentru ceilalți termeni : A. Earnshaw, p. 64—65.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dependența de temperatură a momentului $\mu_{ef.}$ este o dovadă mai sigură a absenței sau prezenței contribuției orbitale decît simpla sa determinare experimentală, la temperatura obișnuită.

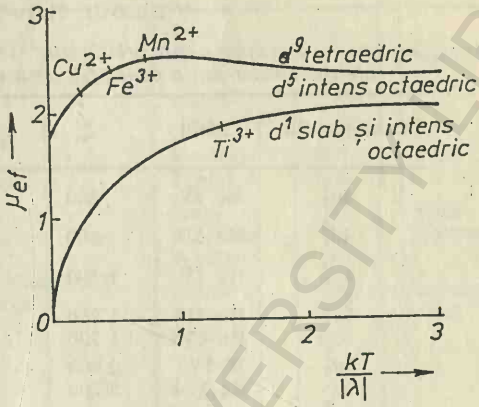


Fig. XII—8. — Momentul $\mu_{ef.}$ în funcție de temperatură pentru termenul $^2T_2$.

Cîmpul liganzilor a fost presupus, mai înainte, perfect octaedric sau tetraedric. În realitate, această condiție este rar îndeplinită. Mai întîi, cînd liganzii nu sînt identici, simetria cubică este, firește, deformată. Dar, chiar cînd aceștia sînt identici între ei, ionii din imediata vecinătate a sferei de coordinație pot deforma simetria cubică. Un alt fenomen care poate reduce simetria cîmpului liganzilor este *efectul Jahn-Teller* care poate fi enunțat astfel: *Orice sistem care posedă un termen fundamental cu degenerare orbitală se va autodeforma pentru a suprima această degenerare* [1]).

Configurațiile cu distribuție simetrică a sarcinilor (termeni fundamentali A) nu sînt afectate de efectul Jahn-Teller. Celelalte configurații (cu termenii fundamentali F, T) suferă despicări prin acest efect. Deoarece un termen E este dublet nemagnetic care nu aduce contribuție orbitală, nu este probabil ca efectul Jahn-Teller să fie aici important. De o importanță deosebită este însă pentru termenii T, unde despicările sînt de același ordin ca și cele datorate cuplării spin-orbită.

În complexele elementelor tranziționale din a doua și a treia serie, diamagnetismul apare mai frecvent și momentele paramagnetice sînt obișnuit mai mici. Cauza este în parte datorată faptului că toate aceste complexe sînt de tipul spini-împerecheați. În adevăr, orbitalele $4d$ și $5d$ din atomii acestor elemente fiind mai întinse decît $3d$, repulsiile interelectronice, care se opun împerecherii spinilor, sînt mai reduse.

Sarcinile nucleare fiind aici mai mari, se exercită o acțiune mai mare de atracție asupra liganzilor, ceea ce produce o despicare mai mare a orbitalelor d. În adevăr, energia de despicare 10 Dq crește cu o treime de la prima serie tranzițională la a doua și de la aceasta la a treia.

---

[1]) Alte enunțuri și demonstrația efectului: D. R. Bates, „Quantum Theory", II, New York — London, 1962, p. 201. În capitolul redactat de C. A. Coulson și J. T. Lewis.

O altă cauză a scăderii momentelor o constituie constantele de cuplare spin-orbită care sînt cu mult mai mari pentru atomii grei, crescînd de peste 3 ori la trecerea de la o serie la alta : tabloul XII — 7.

TABLOUL XII—7

Constantele de cuplare spin-orbită (cm^{-1}) ale complexelor octaedrice ale elementelor din a doua și a treia serie tranziționalã [1]

Configurația	Ionul	ζ	Termenul fundamental	λ
$4d_\varepsilon^2$	Mo IV	850	$^3T_{1g}$	+ 425
$4d_\varepsilon^3$	Mo III	800	$^4A_{2g}$	+ 267
$4d_\varepsilon^4$	Ru IV	1 400	$^3T_{1g}$	− 700
$4d_\varepsilon^5$	Ru III	1 250	$^2T_{2g}$	−1 250
	Rh IV	1 700		−1 700
$5d_\varepsilon^2$	W IV	2 300	$^3T_{1g}$	+1 150
	Re V	3 700		+1 850
$5d_\varepsilon^3$	W III	1 800	$^4A_{2g}$	+ 600
	Re IV	3 300		+1 100
$5d_\varepsilon^4$	Re III	2 500	$^3T_{1g}$	−1 250
	Os IV	4 000		−2 000
	Ir V	5 500		−2 750
$5d_\varepsilon^5$	Os III	5 000	$^2T_{2g}$	−3 000
	Ir IV	3 000		−5 000

Ecuațiile care, în prima serie, dau dependența momentului $\mu_{ef.}$ de temperatură sînt valabile și pentru celelalte două serii. Valorile raportului $kT/|\lambda|$ sînt aici mult mai mici, trecînd rar de 0,25, ceea ce face ca momentele să fie inferioare celor provenite numai din spin.

De menționat, în încheiere, că liganzii neechivalenți produc momente apropiate de cele datorate numai spinului, care variază mai puțin cu temperatura decît ar fi de așteptat pentru o simetrie octaedrică perfectă.

5. PARAMAGNETISMUL METALELOR

Cele mai multe metale sînt fie diamagnetice, fie paramagnetice. Cîteva sînt feromagnetice. Diamagnetismul magnetic a fost prezentat în § XI, 4. Metalele feromagnetice și compușii lor formează obiectul capitolului următor.

Din tabloul XI—5 rezultă că metalele diamagnetice aparțin seriilor care succed triadelor din grupa a VIII-a a tabloului lui Mendeleev. Metalele din seriile scurte care preced triadele sau fac parte din seriile acestora sînt paramagnetice. Susceptibilitățile metalelor paramagnetice [2] sînt redate în tabloul XII — 8.

[1] A. Earnshaw, op. cit., p. 71.
[2] P. W. Selwood, op. cit., p. 187—205, N. V. Vonsovski, op. cit., p., 155.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL XII – 8

Susceptibilitatea atomică a metalelor paramagnetice la temperatura obișnuită

Metalul	$\chi_A \cdot 10^6$	Dependența de temperatură	Metalul	$\chi_A \cdot 10^6$	Dependența de temperatură
Litiu	25,2	practic lipsește	Titan	150	anomală
Sodiu	15,6		Zirconiu	120	
Potasiu	21,5		Toriu	130	
Rubidiu	19,2		Staniu (alb)	4,4	
Cesiu	29,9				
Magneziu	6	mică	Vanadiu	230	mică
Calciu	44		Tantal	143	
Stronțiu	92		Crom	160	mică
Bariu	20		Molibden	54	necunoscută
			Wolfram	40	
Aluminiu	16,7	necunoscută precis	Uraniu	620	anomală
Scandiu	315		Mangan	527	mică
Ytriu	191		Reniu	68,7	
Lantan	140				
Ceriu	2 300	după legea Curie-Weiss	Ruteniu	44	după legea Curie-Weiss
Praseodim	3 520–5 150		Rhodiu	113	
Neodim	5 600		Paladiu	580	
Samariu	1 820		Osmiu	7,6	
Europiu	30 400		Iridiu	20	
Gadoliniu	75 500		Platină	200	
Terbiu	115 000				
Disprosiu	102 000				
Holmiu	68 200				
Erbiu	44 500				
Tuliu	25 600				
Yterbiu	250				

După cum reiese din tabloul XII – 8, susceptibilitatea unui mare număr de metale paramagnetice nu depinde de temperatură. Din această proprietate Dorfman [1]) a conchis că rolul fundamental în paramagnetismul metalelor revine electronilor de conductibilitate.

Încercarea de a pune în valoare această concluzie cu ajutorul mecanicii statistice clasice duce la un rezultat în dezacord cu experiența. În adevăr, fie n electroni liberi pe unitatea de volum din metal. Fie n_p numărul momentelor elementare care în prezența unui cîmp magnetic H se orientează paralel cu cîmpul, iar n_a numărul celor ce se orientează antiparalel cu acesta. Magnetizarea ia atunci valoarea:

$$M = (n_p - n_a)\,\mu_B. \qquad \text{(XII, 5 – 1)}$$

Magnetizarea M, după mecanica statistică clasică, se calculează la fel ca polarizarea de orientare a dipolilor electrici din teoria lui Langevin: § V, 3. Dacă $\frac{\mu H}{kT} \ll 1$, se obține rezultatul:

$$M = \frac{n\mu_B^2}{kT} H.$$

[1]) Ya. G. Dorfman, „Noviie idei v fizike", Leningrad, 1924.

Considerînd un atom-gram electroni și formînd expresia susceptibilității atomice rezultă:

$$\chi_A = \frac{N\mu_B^2}{kT}. \qquad \text{(XII, 5 — 2)}$$

Lipsa factorului de la numitorul expresiei (XII, 5 — 2) se datorește faptului că dipolii au acum numai două orientări posibile în raport cu cîmpul H.

Potrivit acestui rezultat susceptibilitatea χ_A ar urma să varieze cu temperatura proporțional cu $1/T$, ceea ce experiența nu confirmă. Pauli [1]) a arătat că acest dezacord dispare dacă în locul mecanicii statistice clasice se aplică statistica lui Fermi-Dirac [2]), căreia i se supune gazul electronic din metale.

Pentru simplificare să considerăm starea metalului la $T = 0°K$. La această temperatură, conform statisticii lui Fermi-Dirac, nivelul cel mai înalt de energie ocupat de particule este caracterizat prin așa-numita energie Fermi E_F. Astfel, la zero absolut, toate nivelele posibile sub E_F sînt ocupate, nivelele de deasupra sînt libere. Se demonstrează că energia Fermi la $T = 0$ este dată de relația:

$$E_{F_0} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} \qquad \text{(XII, 5 — 3)}$$

și este determinată numai de numărul de electroni n din unitatea de volum. Totodată numărul de electroni dn care au energia cuprinsă între E și $E + dE$ este dat de ecuația:

$$dn = 4\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2}\, dE, \qquad \text{(XII, 5 — 4)}$$

deci densitatea de distribuție $N(E)$ după energii ia forma:

$$n(E) = 4\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2}. \qquad \text{(XII, 5 — 5)}$$

Reprezentînd grafic energia E în funcție de $N(E)$ se obține o parabolă: fig. XII — 9 *a*. La $T = 0$ electronii cu spini paraleli ocupă jumătate din suprafața limitată de parabolă și nivelul Fermi iar cei cu spini antiparaleli, cealaltă jumătate. Numărul din fiecare este:

$$2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} E_{F_0}^{1/2}. \qquad \text{(XII, 5 — 6)}$$

Într-un cîmp magnetic H, banda de energie a electronilor cu spin paralel se deplasează de-a lungul axei E, în jos, cu cantitatea $-\mu_B H$ iar banda electronilor cu spin antiparalel se deplasează în sus cu cantitatea

---

[1]) W. Pauli, *Z. Physik*, *41*, 81 (1927).
[2]) Vol. II, 1; A. J. Dekker, „Solid State Physics", London, 1962, p. 213.

$+\mu_B H$: Una față de cealaltă, benzile se deplasează cu $2\mu_B H$ (fig. XII—9 *b*). Sistemul se găsește acum în stare nestabilă. Pentru restabilirea echilibrului o parte din electroni cu spin antiparalel urmează să treacă în banda cu spini paraleli (fig. XII — 9 *c*). Numărul electronilor cu spin antiparalel care intră în banda spinilor paraleli este :

$$2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\mu_B H E_{F_0}^{1/2}.$$

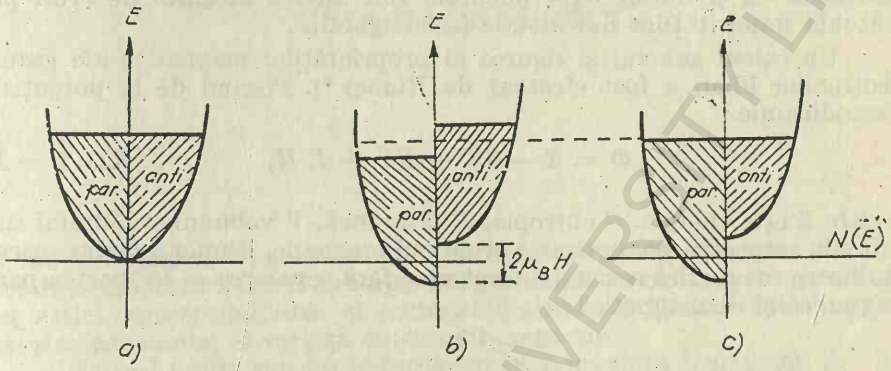


Fig. XII—9. — Energia E în funcție de densitatea de distribuție $N(E)$.

Totalul electronilor în exces cu orientare paralelă fiind dublu iar E_{F_0} fiind dată de (XII, 5 — 3), se obține următoarea expresie pentru magnetizarea M :

$$M = \frac{4\pi m}{h^2}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3}\mu_B^2 H = \chi_p H, \qquad \text{(XII, 5 — 7)}$$

de la care se poate obține o expresie a susceptibilității paramagnetice.

O expresie mai interesantă se obține înmulțind numărătorul cu E_{F_0} din (XII, 5 — 3) iar numitorul cu $E_{F_0} = k\,T_F$, T_F fiind temperatura Fermi. Rezultă :

$$\chi_p = \frac{3n\mu_B^2}{2kT_F} \qquad \text{(XII, 5 — 8)}$$

este susceptibilitatea unității de volum a metalului la $T = 0$.

Pentru temperaturi diferite de zero, teoria trebuie dezvoltată. Stoner [1]) a arătat că pentru $kT \ll E_F$, susceptibilitatea χ_p devine :

$$\chi_p = \frac{3}{2}\frac{n\mu_B^2}{E_{F_0}}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_{F_0}}\right)^2\right]. \qquad \text{((XII, 5 — 9)}$$

Cînd $T = 0$ expresia (XII, 5 — 9) se reduce la (XII, 5 — 8).

O comparație între rezultatele obținute mai sus și datele experimentale este dificilă. În adevăr, susceptibilitatea magnetică a unui metal constă din trei contribuții :

— contribuția paramagnetică a electronilor liberi,

[1]) E. C. Stoner, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), A. 152, 672 (1935).

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

— contribuția diamagnetică a electronilor liberi calculată pentru prima dată de Landau [1]),

— contribuția diamagnetică a corpurilor ionice.

Pentru a obține susceptibilitatea χ_p, trebuie să se scadă aceste două din urmă contribuții din susceptibilitatea măsurată. Ultima contribuție este obișnuit dedusă din susceptibilitatea soluțiilor ionice ceea ce presupune că un ion are aceeași susceptibilitate în soluție și în rețeaua metalică. De menționat că și datele experimentale sînt adesea afectate de erori prin prezența impurităților din metale feromagnetice.

Un calcul general și riguros al proprietăților magnetice ale gazului electronilor liberi a fost efectuat de Rumer [2]). Plecînd de la potențialul termodinamic :

$$\Phi = E - ST + PV - I.H, \qquad \text{(XII, 5 — 10)}$$

în care E este energia, S entropia, P presiunea, V volumul sistemului iar I și H sînt respectiv magnetizarea și cîmpul magnetic, Rumer a dedus susceptibilitatea magnetică a gazului electronic fără separarea sa în partea paramagnetică și diamagnetică.

---

[1]) L. Landau, *Z. Physik.*, **64**, 629 (1930).
[2]) Yo. B. Rumer, *J. E. T. F.*, **18**, 1081 (1948) ; **20**, 573 (1950).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XIII

FEROMAGNETISMUL

În cîmpuri magnetice, substanţele feromagnetice ajung la o mare intensitate de magnetizare, care nu rămîne proporţională cu cîmpul care o produce. Tot astfel, susceptibilitatea şi permeabilitatea μ a acestor substanţe nu mai sînt constante, ci variază cu cîmpul magnetic.

Cele mai multe substanţe feromagnetice prezintă fenomenul de *histeresis*. Reprezentînd intensitatea de magnetizare I în funcţie de cîmpul H, se obţin curbe care formează un *ciclu de histerezis* : fig. XIII — 1. La *prima magnetizare*, intensitatea de magnetizare, proporţională cu cîmpul pentru cîmpuri slabe, creşte apoi mai repede decît cîmpul şi tinde spre o limită, pentru cîmpuri foarte mari, numită *intensitate de saturaţie*: curba OA. Reducînd cîmpul, intensitatea I parcurge curba AB. În punctul B, cîmpul este nul iar substanţa mai păstrează încă o magnetizare remanentă sau *remanenţă*. Pentru a o face să dispară trebuie aplicat un cîmp invers $-H_c$ reprezentat prin OC, numit *cîmp coercitiv*. Pentru descrierea ciclului se variază în continuare cîmpul de la $-H_c$ la $-H$ (curba CD), apoi de la $-H$ la zero (DE) şi de la zero la H(EFA).

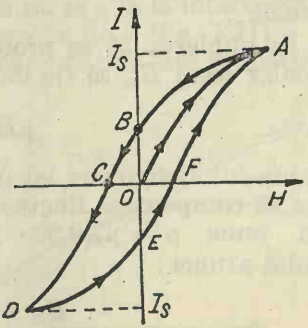


Fig. XIII—1. — Ciclul de histerezis.

Permeabilitatea şi celelalte proprietăţi magnetice ale substanţelor feromagnetice depind de temperatură. Cea mai izbitoare schimbare a magnetizării cu temperatura are loc la *temperatura feromagnetică Curie* θ_f. Deasupra acestei temperaturi substanţa pierde însuşirile feromagnetice

și devine paramagnetică. La temperaturi peste temperatura Curie, susceptibilitatea urmează legea Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta},$$

unde C este constanta Curie iar temperatura θ, numită temperatura *paramagnetică Curie* este, obișnuit, cu 10°—15° mai ridicată decît temperatura θ_f.

Dintre elemente, numai Fe, Ni, Co, Gd și Dy sînt feromagnetice. Există însă un mare număr de aliaje feromagnetice și de oxizi: tabloul XIII — 2.

Aspectele macrofizice ale feromagnetismului, schițate mai înainte, au sugerat mai multe modele microfizice și teorii explicative: modelul lui Weiss, teoria lui Heisenberg, modelul sferic al lui Isig, modelul undelor de spin al lui Bloch. În cele ce urmează, acestea vor fi prezentate sumar și în formă cît se poate de elementară.

1. MODELUL LUI WEISS PENTRU FEROMAGNETISM

Prima încercare remarcabilă de abordare teoretică a fenomenelor feromagnetice este datorată lui Weiss [1]). În acea vreme, teoria feromagnetismului avea două principale sarcini: Să explice existența magnetizării spontane sub temperatura Curie și trecerea de la o magnetizare totală neglijabilă la magnetizarea de saturație, după aplicarea unui cîmp magnetic relativ slab.

În acest scop, Weiss a avansat două ipoteze:

a) Un corp feromagnetic de dimensiuni macroscopice este format dintr-un număr de regiuni sau *domenii* care se magnetizează spontan. Intensitatea magnetizării spontane se compune din suma momentelor magnetice ale acestor domenii.

b) În cadrul fiecărui domeniu, magnetizarea spontană este datorată existenței unui *cîmp molecular* care tinde să imprime o aliniere paralelă dipolilor atomici.

Pentru ca alinierea să se producă sub temperatura θ_f, trebuie ca cîmpul molecular local H_m să fie de ordinul:

$$\mu H_m \sim kT,$$

k fiind constanta lui Boltzmann iar μ momentul atomic local, adică energia de aliniere să compenseze fluctuațiile termice. Pentru un calcul orientativ, putem pune $\mu = \mu_B(0{,}92 \cdot 10^{-20}$ ergi. gauss$^{-1})$ și $\theta_f = 1043°K$ (la fier). Rezultă atunci:

$$H_m \sim 10^7 \text{ oersted.}$$

Magnetizarea I la 0° fiind de 1752 gauss, cîmpul local $\sim 4\pi I$ abia ar ajunge la $\sim 2 \cdot 10^4$ oersted.

---

[1]) P. Weiss, *J. Phys.*, **6**, 667 (1907).

Magnetizarea spontană implică deci *cooperarea* dintre dipolii atomici dintr-un domeniu, prin care interacţiile dintre atomi dau naştere tendinţei de aliniere paralelă a dipolilor magnetici atomici. Pentru descrierea magnetizării spontane, Weiss presupune că cîmpul molecular H_m poate fi exprimat prin relaţia :

$$H_m = H + \gamma I, \qquad \text{(XIII, 1 — 1)}$$

în care H este cîmpul aplicat iar γ constanta cîmpului molecular sau constanta lui Weiss. Termenul γI ţine seamă de fenomenul de cooperare. Ecuaţia (XIII, 1 — 1) duce la magnetizarea spontană, la punctul feromagnetic Curie θ_f şi la legea Curie-Weiss. Pentru a o demonstra, vom prefera teoria cuantică a magnetizării în locul teoriei clasice a lui Langevin utilizată de Weiss.

Să considerăm un solid care conţine N atomi, fiecare cu un număr cuantic J al momentului unghiular total. Magnetizarea I_M este dată de ecuaţia (XII, 1 — 12) :

$$I_M = Ng\,\mu_B J\,B_J(x), \qquad \text{(XIII, 1 — 2)}$$

în care pentru solidul paramagnetic $x = \dfrac{g\,\mu_B}{kT} JH$. Pentru substanţe feromagnetice H trebuie înlocuit prin H_m din (XIII, 1 — 1), cîmpul care acţionează acum asupra unui dipol magnetic dat. În cazul de faţă deci :

$$x = \frac{g\,\mu_B}{kT}(H + \gamma I_M)\,J. \qquad \text{(XIII, 1—3)}$$

În condiţiile magnetizării spontane $H = 0$ şi pentru magnetizarea I_M rezultă :

$$I_M = x\frac{kT}{g\,\mu_B \gamma\,J}. \qquad \text{(XIII, 1 — 4)}$$

Deoarece I_M trebuie să satisfacă atît ecuaţia (XIII, 1 — 2) cît şi (XIII, 1 — 4), valoarea sa la o temperatură dată, se află la intersecţia celor două curbe care dau magnetizarea I_M în funcţie de x (fig. XIII — 2). Ecuaţia (XIII, 1 — 4) reprezintă o dreaptă a cărei pantă este proporţională cu T.

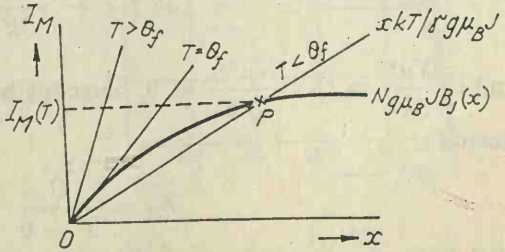


Fig. XIII—2. — Magnetizarea spontană la temperatura T.

Din figură rezultă că pentru $T < \theta_f$ se obţin pentru I_M valori diferite de zero, deşi cîmpul extern $H = 0$. La $T < \theta_f$ se produce deci magnetizare spontană. La $T = \theta_f$, dreapta devine tangentă la curba reprezentată

prin (XIII, 1 — 2). Pentru $T > \theta_f$ dreapta (XIII, 1 — 4) nu se mai intersectează cu curba (XIII, 1 — 2) și magnetizarea spontană dispare.

Între temperatura Curie θ_f și constanta cîmpului molecular trebuie să existe, evident, o legătură. Pentru a o stabili, ne vom folosi de faptul că pentru $x \ll 1$, în vecinătatea originii din figura XIII — 2, funcția Brillouin poate fi aproximată prin expresia :

$$B_J(x) \sim \frac{J+1}{3J} x. \qquad \text{(XIII, 1 — 5)}$$

Tangenta la curba (XIII, 1 — 2) are deci panta egală cu $\frac{N g \mu_B}{3}(J+1)$. Egalînd-o cu panta dreptei (XIII, 1 — 4) pentru $T = \theta_f$, rezultă :

$$3\frac{k\theta_f}{\gamma} = Ng^2 \mu_B^2 J(J+1) = N\mu^2, \qquad \text{(XIII, 1 — 6)}$$

unde, potrivit ecuației (XII, 1 — 11), μ este momentul magnetic total al unui atom. Temperatura θ_f este deci proporțională cu constanta cîmpului molecular.

Să considerăm acum susceptibilitatea magnetică în regiunea de deasupra temperaturii feromagnetice Curie. În această regiune nu mai există magnetizarea spontană și deci magnetizarea se produce la aplicarea unui cîmp exterior H. În domenii îndepărtate de saturare, se poate introduce în locul funcției B_J din (XIII, 1 — 2), aproximația (XIII, 1 — 5). Se obține :

$$I_M = \frac{Ng\mu_B}{3}(J+1)\, x. \qquad \text{(XIII, 1 —7)}$$

Înlocuind variabila x prin valoarea sa din (XIII, 1 — 3) și formînd expresia susceptibilității χ_M, rezultă :

$$\chi_M = \frac{N\mu^2}{3k\left(T - \frac{N\mu^2\gamma}{3k}\right)}.$$

Punînd : $\frac{N\mu^2}{3k} = C$, $\frac{N\mu^2\gamma}{3k} = \theta$, susceptibilitatea χ_M poate fi scrisă sub forma :

$$\chi_M = \frac{C}{T-\theta}. \qquad \text{(XIII, 1 — 8)}$$

Regăsim astfel legea Curie-Weiss. De observat că expresia găsită pentru θ este identică cu cea obținută pentru θ_f din (XIII, 1 — 6). Teoria lui Weiss nu face deosebire între temperatura feromagnetică și paramagnetică Curie.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru verificarea experimentală a teoriei lui Weiss s-a urmărit dependența magnetizării spontane de temperatură iar datele obținute au fost comparate cu cele teoretice. Din figura XIII — 2 reiese că magnetizarea spontană are valoare maximă cînd $x \to \infty$, adică pentru $T = 0$. Dar cînd $x \to \infty$, funcția lui Brillouin $B(x) \to 1$ și ecuația (XIII, 1 — 2) ne dă atunci :

$$I_M(0) = Ng\,\mu_B J, \qquad \text{(XIII, 1 — 9)}$$

prin $I_M(0)$ însemnînd valoarea magnetizării spontane la $T = 0$. Formînd raportul dintre magnetizarea spontană $I_M(T)$ la temperatura T și $I_M(0)$ rezultă :

$$\frac{I_M(T)}{I_M(0)} = B_J(x). \qquad \text{(XIII, 1 — 10)}$$

De asemenea, din (XIII, 1 — 4) și (XIII, 1 — 9) se obține :

$$\frac{I_M(T)}{I_M(0)} = \frac{kT}{Ng^2\,\mu_B^2\gamma J}\,x$$

sau, înlocuind constanta γ în funcție de θ_f și ținînd seama de (XIII, 1 — 6)

$$\frac{I_M(T)}{I_M(0)} = \frac{J+1}{3J}\,\frac{T}{\theta_f}\,x. \qquad \text{(XIII, 1—11)}$$

Raportul $\frac{I_M(T)}{I_M(0)}$, urmînd să satisfacă ecuațiile (XIII, 1 — 10) și (XIII, 1 — 11), se poate obține prin metoda intersecției, aplicată la întocmirea figurii XIII — 2. Pentru o valoare dată numărului cuantic J,

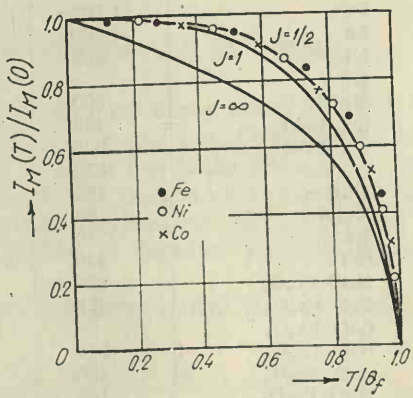


Fig. XIII—3. — Magnetizarea spontană a Fe, Ni, Co, în funcție de temperatură.

procedeu duce la o curbă universală cînd raportul $\frac{I_M(T)}{I_M(0)}$ este reprezentat în funcție de T/θ_f. În figura XIII — 3 sînt reprezentate curbele tare corespund la $J = 1/2$, $J = 1$ și $J = \infty$, precum și valorile experi-

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

mentale obținute pentru Fe, Ni și Co. Se vede imediat că cea mai bună concordanță cu datele experimentale prezintă curba calculată pentru $J = 1/2$, ceea ce dovedește că magnetizarea este condiționată de spinul electronilor și nu de momentul lor orbital.

La aceeași concluzie duc determinările experimentale ale factorului g. Pentru spinul electronic, g trebuie să fie egal cu 2, iar pentru mișcarea orbitală, egal cu 1. Rezultatele experimentale date în tabloul XIII — 1 dovedesc că magnetizarea este datorată precumpănitor spinului electronic.

TABLOUL XIII — 1

Factorul g pentru cîteva substanțe feromagnetice [1])

Substanța	g	Substanța	g
Fe	1,93—2,17	78,8% Ni + 21,21% Fe	1,91—2,19
Fe (3% Si)	2,05—2,17	Fe_3O_4 (magnetită)	1,93
Co	1,87—2,22	Cu_2MnAl (aliaj Heussler)	2,00
Ni	1,92—2,22	Gd	2,00

Din magnetizarea de saturație, pentru $T = 0$, și numărul de atomi N se poate calcula numărul efectiv $n_{ef.}$ de magnetoni Bohr pe atom. În tabloul XIII — 2 este dat numărul $n_{ef.}$ împreună cu temperatura

TABLOUL XIII — 2

Magnetizarea de saturație, temperatura θ_f și $n_{ef.}$ pentru cîteva substanțe feromagnetice [2])
I_M *sat.* (*C.G.S*)

Substanța	Temp. ordinară	0°K	θ_f °K	$n_{ef.}$
Fe	1 707	1 752	1 043	2,221
Co	1 400	1 446	1 400	1,716
Ni	485	510	631	0,606
Gd	—	1 980	289	7,10
MnBi	600	675	630	3,52
Cu_2MnAl	430	—	603	—
Cu_2MnIn	500	—	506	—
MnAs	670	870	318	3,40
MnB	147	—	533	—
Mn_4N	183	—	745	0,24
MnSb	710	—	587	3,53
CrTe	240	—	336	2,39
MnO Fe_2O_3	358	—	783	5,00
FeO Fe_2O_3	458	—	848	4,2
CoO Fe_2O_3	—	—	793	3,3
NiO Fe_2O_3	240	—	863	2,3
CuO Fe_2O_3	290	—	728	1,3
MgO Fe_2O_3	143	—	583	1,1

[1]) A. J. Dekker, op.cit., p. 469; S. Flügge, „Handbuch der Physik" XVIII/2, Berlin—Heidelberg—New York, 1966. Capitolul întocmit de F. Keffer, p. 90, cel întocmit de W. Döring, p. 371.

[2]) Date mai complete privind magnetizarea și temperatura Curie: S. Flügge, op.cit., p.4. Capitolul redactat de F. Keffer.

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

feromagnetică Curie θ_f și magnetizarea spontană. Deși fiecare atom are un număr întreg de electroni, $n_{ef.}$ nu este număr întreg. Numărul electronilor neîmperecheați din totalul electronilor $3d$ dintr-un ion este dat în tabloul XII — 4 (prima linie orizontală). Astfel, ionul de fier are 6 electroni $3d$ și 4 spini neîmperecheați, de la care sînt de așteptat 4 magnetoni Bohr. Dar $n_{ef.}$ este egal cu numai 2,2 ceea ce dovedește că, în rețeaua cristalină, imaginea atomului izolat nu mai este valabilă.

Verificarea legii Curie-Weiss (XIII, 1 — 8) constituie o nouă confirmare a teoriei lui Weiss. Potrivit acestei legi, reprezentînd $1/\chi$ în funcție de T urmează să se obțină o dreaptă care taie axa absciselor la $T = \theta$.

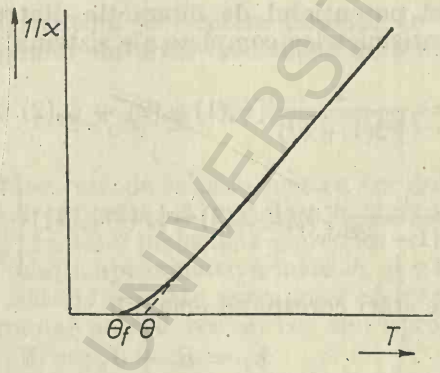


Fig. XIII—4. — Verificarea legii Curie-Weiss.

Experiența arată că legea se verifică cu mare exactitate cu excepția regiunii vecine de punctul Curie θ_f: fig. XIII — 4. Diferența dintre $\theta_{ef.}$ și θ apare cu claritate din figură. Pentru Fe, Co, Ni această diferență nu trece de cîteva zeci de grade.

2. FEROMAGNETISMUL ȘI INTERACȚIILE DE SCHIMB

Cîmpul molecular al lui Weiss, așa cum reiese din § XIII, 1, descrie cu succes comportarea substanțelor feromagnetice. Originea sa a rămas însă necunoscută pînă în 1928 cînd Frenkel[1]) și Heisenberg[2]) au arătat, în mod independent, că el rezidă în efecte cuanto-mecanice de schimb[3]). Explicarea cuanto-mecanică a feromagnetismului prin forțe de schimb se bazează pe aproximația lui Heitler și London privind molecula de hidrogen[4]).

Pentru molecula de hidrogen, hamiltonianului H îi revine expresia :

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m_0}(\Delta_1 + \Delta_2) - e^2\left(\frac{1}{r_{a_1}} + \frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{r_{b_2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R}\right),$$

---

[1]) J. Frenkel, *Z. Physik*, **49**, 31 (1928).

[2]) W. Heisenberg, *Z. Physik*, **49**, 619 (1928).

[3]) Vol. I, 1, p. 342.

[4]) Vol. I, 1, p. 375—385. Semnificarea notațiilor utilizate în cele ce urmează sînt presupuse cunoscute cititorului familiarizat cu teoria lui Heitler și London.

în care :

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m_0}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_{a_1}} = H_a, \quad \frac{-h^2}{8\pi^2 m_0}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{b_2}} = H_b,$$

H_a și H_b fiind hamiltonienii celor doi atomi izolați a, b care formează molecula. Vom presupune că diferența $V_{ab} = H - (H_a + H_b)$:

$$V_{ab} = e^2\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_1}}\right) \qquad \text{(XIII, 2—1)}$$

reprezintă potențialul de interacție dintre cei doi atomi a, b. Funcțiile proprii antisimetrice complete ale sistemului sînt :

$$\Psi_I = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}[\psi_a(1)\,\psi_b(2) + \psi_a(2)\,\psi_b(1)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\,\beta(1)],$$

$$\Psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]\begin{cases}\alpha(1)\,\alpha(2)\\ \beta(1)\,\beta(2)\\ \alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\,\alpha(2)\end{cases} \qquad \text{(XIII, 2—2)}$$

La aceste stări corespund energiile :

$$E_I = E_c + J_a; \quad E_{II} = E_c - J_a, \qquad \text{(XIII, 2—3)}$$

unde E_c reprezintă energia coulombiană de interacție, care nu interesează tema, iar J_a este integrala de schimb :

$$J_a = \int \overset{*}{\psi}_a(1)\overset{*}{\psi}_b(2)\, V_{ab}\, \psi_a(2)\, \psi_b(1)\, d\tau_1\, d\tau_2. \qquad \text{(XIII, 2 — 4)}$$

Energia E_I se referă la starea nemagnetică a moleculei, în care cei doi spini electronici sînt antiparaleli. Energia E_{II} și semnul minus al integralei de schimb corespund stării magnetice, cînd cei doi spini sînt paraleli. Starea magnetică este stabilă numai dacă integrala J_a este pozitivă, cînd $E_c - J_a < E_c + J_a$.

Dar integrala de schimb este în general negativă, adică starea feromagnetică nu este în general favorizată. O analiză mai amănunțită arată

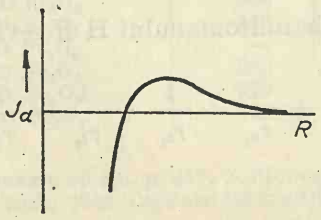


Fig. XIII—5. — Integrala de schimb J_a în funcție de R.

că J_a poate avea valori pozitive cînd distanța R dintre nuclee este suficient de mare comparativ cu razele orbitale ale electronilor. În figura XIII — 5 este reprezentată integrala de schimb J_a în funcție de R. Următoarele

rapoarte dintre distanţa R şi raza orbitală r_0 au fost evaluate pentru cîteva elemente feromagnetice.

	Fe	Co	Ni	Gd
R/r_0	3,26	3,64	3,94	3,1

Aceste rapoarte sînt deci mai mari decît trei.

Ecuaţiile (XIII, 2 — 3) pot fi puse sub o formă avantajoasă pentru teoria magnetismului [1]):

$$E = \text{const.} - 2J_a \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \qquad \text{(XIII, 2 — 5)}$$

între spinii celor doi electroni existînd o cuplare directă. În general, între doi atomi i, j cuplarea spinilor datorită interacţiei de schimb este echivalentă cu termenul:

$$-2J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \qquad \text{(XIII, 2 — 6)}$$

din expresia energiei; J_{ij} este integrala de schimb pentru cei doi atomi.

Pentru completarea teoriei urmează să stabilim o legătură între integrala de schimb şi constanta cîmpului molecular γ precum şi temperatura feromagnetică Curie θ_f. O relaţie aproximativă între J_a şi γ se poate stabili printr-o metodă simplă. Astfel, se poate presupune că integrala de schimb are valori importante numai pentru vecinii cei mai apropiaţi iar în rest este neglijabilă.

Potrivit ecuaţiei precedente, energia de schimb a unui atom i devine:

$$V = -2J_a \sum_j \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \qquad \text{(XIII, 2—7)}$$

însumarea efectuîndu-se pentru toţi vecinii cei mai apropiaţi ai atomului i. O altă simplificare constă în a înlocui valorile instantanee ale spinilor prin mediile lor temporare. Atunci, pentru z vecini apropiaţi se obţine:

$$V = -2zJ_a(S_{xi}\langle S_{xj}\rangle + S_{yi}\langle S_{yj}\rangle + S_{zi}\langle S_{zj}\rangle). \qquad \text{(XIII, 2 — 8)}$$

Presupunînd că magnetizarea I este orientată în direcţia z, rezultă:

$$\langle S_{xj}\rangle = \langle S_{yj}\rangle = 0; \qquad I = Ng\mu_B\langle S_{zj}\rangle. \qquad \text{(XIII, 2 — 9)}$$

În consecinţă:

$$V = -2zJ_a S_{zi}\frac{M}{Ng\mu_B}. \qquad \text{(XIII, 2—10)}$$

Această expresie trebuie să fie însă egală cu energia potenţială a spinului i din cîmpul Weiss γM:

$$V = -gS_{zi}\mu_B\gamma M. \qquad \text{(XIII, 2 —11)}$$

---

[1]) Pentru demonstraţie: F. Seitz, op.cit., p. 613; S. Flügge, op.cit., p. 5.

Din aceste din urmă ecuații rezultă:

$$\gamma = \frac{2z}{Ng^2\mu_B^2} J_a. \qquad \text{(XIII, 2—12)}$$

Este relația căutată.

Pentru a determina legătura dintre γ și θ_f să înlocuim în (XIII, 1 — 6) constanta γ prin expresia sa din (XIII, 2 — 12). Se obține:

$$\theta_f = \frac{2z}{3k} S(S+1) J_a. \qquad \text{(XIII, 2—13)}$$

Într-o rețea cubică simplă, $z = 6$; pentru $S = 1/2$, rezultă:

$$J_a/k\theta_f = 1/3. \qquad \text{(XIII, 2 — 14)}$$

Calcule mai exacte dau, pentru acest raport, valorile 0,518 și 0,540, pentru o rețea cubică simplă.

3. UNDELE DE SPIN

Teoria lui Heisenberg privitoare la feromagnetism se bazează pe simpla aproximație a lui Heitler și London în care nu se ține seamă de periodicitatea rețelei cristaline. Dintre metodele elaborate pentru îmbunătățirea teoriei lui Heisenberg, vom schița esențialul din teoria undelor de spin dezvoltată de Bloch [1]). Teoria se aplică numai la temperaturi foarte joase, cînd solidul se află în vecinătatea stării de saturație magnetică.

Prin metode matematice adecvate se obține următoarea expresie a funcțiilor de undă pentru prima stare excitată:

$$\Psi_k = a_k \Sigma_n \, e^{2\pi i k \cdot r(n)} \Psi_n, \qquad \text{(XIII, 3—1)}$$

unde Ψ_n este funcția proprie determinantală formată de la funcția de nivelul cel mai coborît Ψ_0 înlocuind funcția normală Ψ_n a atomului n prin funcția de undă Ψ'_n pentru starea excitată și însumînd pentru toți atomii:

Bloch a determinat un set de unde magnetice care se raportă la funcțiile atomice ale lui Heisenberg ca funcțiile de undă Ψ_k față de Ψ_n. Să considerăm un sistem de N atomi, avînd fiecare un electron de valență. Vom presupune că funcțiile de undă monoelectronice sînt la fel cu funcțiile atomice. Ca funcții fundamentale de undă nedegenerate, Bloch alege starea Φ_0 în care spinii electronici sînt paraleli:

$$\Phi_0 = \alpha_1\alpha_2 \ldots \alpha_N.$$

Energia E_0 care corespunde acestei stări este:

$$E_0 = N\left(E_0 + C - \frac{1}{2} J_a z\right), \qquad \text{(XIII, 3—2)}$$

unde E_0 este energia atomului liber, NC energia coulombiană de interacție, iar J_a integrala de schimb care implică funcția Ψ_n pentru perechi de atomi vecini; z este numărul vecinilor cei mai apropiați. Stările Φ_n, analoage stărilor Ψ_n din (XIII, 3—1) sînt determinanții funcțiilor

---

[1]) F. Bloch, *Z. Physik.*, **61**, 206 (1931); F. Seitz, op.cit., p. 617.

care diferă de Φ_0 prin aceea că spinul electronului atomului n a fost inversat. Cele N funcţii au aceeaşi energie şi o componentă z a momentului magnetic egală cu $(N-2)\,\mu_B$. Aceste *unde de spin* Φ_k, analoage cu undele de excitaţie Ψ_k, sînt date de expresia:

$$\Phi_k = a_k \Sigma\, e^{2\pi i\, k\cdot r(n)}\, \Phi_n, \qquad \text{(XIII, 3—3)}$$

iar energia E_k^s:

$$E_k^s = E_0 + 2\,J_a \sum_{\rho} (1 - e^{2\pi i\, k\rho}), \qquad \text{(XIII, 3—4)}$$

unde ρ este însumat pentru vecinii cei mai apropiaţi.

Se poate arăta că în cazul cînd numărul undelor de spin este mic comparativ cu N, energia cristalului în starea în care există f unde de spin, cu numărul de unde $k_1, k_2 \ldots k_f$, este dată de formula:

$$E(k_1, k_2, \ldots k_f) = E_0 + (E_k - E_0) = 1. \qquad \text{(XIII, 3—5)}$$

Undele de spin se comportă ca particule elementare, aproape independente una de alta, ale căror energii sînt aditive. Aceste cvasiparticule au fost numite *feromagnoni* [1]).

În teoria schiţată mai înainte, feromagnetismul este considerat ca fenomen *„cooperativ"*, ca rezultat al interacţiei dintre electronii din reţeaua metalului. Introducerea feromagnonilor simplifică calculele păstrînd totuşi caracterul multielectronic al fenomenului.

Din funcţia de partiţie a sistemului de electroni, Bloch a stabilit pentru magnetizarea $I(T)$, expresia următoare, valabilă la temperaturi foarte coborîte:

$$I(T) = I(0)\left[1 - \alpha \frac{2{,}612}{2\,\pi^2}\left(\frac{kT}{J_a}\right)^{3/2}\right]. \qquad \text{(XIII, 3—6)}$$

Constanta α depinde de reţeaua cristalină şi este egală cu 1/4 pentru o reţea cu feţe centrate şi cu 1/2 pentru o reţea cu corp centrat. Acest rezultat poate fi pus sub forma:

$$\frac{I(T)}{I(0)} = 1 - \left(\frac{T}{\theta}\right)^{3/2}, \qquad \text{(XIII, 3—7)}$$

unde θ este temperatura Curie, care pentru reţele cu feţe centrate are valoarea $9{,}7\,\frac{J_a}{k}$ şi $6{,}1\,\frac{J_a}{k}$ pentru reţele cu corp centrat. Experienţa verifică bine legea $T^{3/2}$ a lui Bloch.

Teoria lui Bloch a fost îmbunătăţită şi completată prin numeroase contribuţii, aduse de Slater, Bethe, Holstein, Primakoff, Ahiezev, Vonsovski [2]) şi alţii.

---

[1]) O prezentare cuprinzătoare a feromagnonilor: S. V. Vonsovski, op. cit. p. 203.

[2]) N. V. Vonsovski, op.cit., p. 205—206, unde este indicată şi bibliografia. S. Flügge, op. cit. p. 13—94.

Capitolul XIV

ANTIFEROMAGNETISMUL

Substanţele antiferomagnetice se caracterizează prin aceea că susceptibilitatea lor χ_M, în funcţie de temperatură, prezintă un maxim. În figura XIV—1 este reprezentat mersul susceptibilităţii magnetice a fluorurii de mangan MnF_2. La temperatură coborîtă, susceptibilitatea sa este

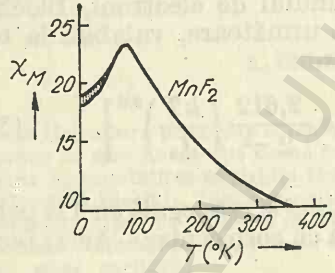


Fig. XIV—1. — Susceptibilitatea MnF_2 în funcţie de temperatură.

redusă şi creşte cu temperatura, atingînd un maxim la o temperatură determinată : temperatura Néel T_N. Deasupra acestei temperaturi fluorura de mangan devine paramagnetică şi susceptibilitatea sa scade cînd temperatura creşte.

Integrala de schimb J_a era pozitivă la sistemele feromagnetice. Ea este negativă la substanţele antiferomagnetice, ceea ce denotă o orientare antiparalelă a spinilor electronici vecini.

Sistemele antiferomagnetice au fost studiate mai întîi teoretic de Néel[1]) şi Bitter[2]). Cîteva substanţe antiferomagnetice sînt date în tabloul XIV—1. O listă mult mai cuprinzătoare a fost întocmită de Goode nough[3]).

1. MODELUL CELOR DOUĂ SUBREŢELE

Proprietatea caracteristică a sistemelor antiferomagnetice, semnalată mai sus, se poate explica calitativ pe baza modelului celor două subreţele. Se consideră că într-un cristal care conţine două feluri de

---

[1]) L. Néel, *Ann. physique*, [10] **18**, 5 (1932); [11] **5**, 232 (1936).
[2]) F. Bitter, *Phys.Rev.*, **54**. 79 (1937).
[3]) J. B. Goodenough, op.cit., p. 98.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

atomi, A şi B, aceştia sînt repartizaţi între două subreţele care se întrepătrund. Atomii A, spre exemplu, ocupă colţurile unui cub elementar iar atomii B, centrele acestor cuburi [1]). Să presupunem că interacţiile dintre atomi tind să alinieze spinul atomilor A antiparaleli cu spinul atomilor B. La temperaturi joase aceste interacţii sînt puternice şi un cîmp magnetic extern produce o magnetizare redusă. Odată cu creşterea temperaturii interacţiile slăbesc iar magnetizarea şi susceptibilitatea cresc. Deasupra temperaturii Néel, spinii devin *liberi*, substanţa antiferomagnetică devine paramagnetică şi susceptibilitatea începe să scadă cu creşterea temperaturii.

O dovadă experimentală directă pentru această concepţie fundamentală a antiferomagneticilor a furnizat difracţia neutronilor. Aceştia sînt împrăştiaţi nu numai de atomii din cristal ci şi de interacţia dintre spinul neutronilor şi ionii paramagnetici prezenţi, ceea ce dă naştere la linii de difracţie auxiliare. Intensitatea acestora scade cînd temperatura creşte şi dispar deasupra temperaturii Néel, odată cu ordinea antiferomagnetică.

Pentru a exprima cantitativ dependenţa de temperatură a magnetizării sau a susceptibilităţii, Néel a generalizat conceptul lui Weiss de cîmp molecular. Să reluăm sistemul format din atomii A şi B în care să presupunem că atomii B sînt cei mai apropiaţi de A şi invers. Vom presupune însă că în afară de interacţiile antiferomagnetice AB există de asemenea interacţii antiferomagnetice AA şi BB. Cîmpul molecular în punctele reticulare A, B este dat de expresiile :

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{H}_{ma} &= \boldsymbol{H} - \alpha \boldsymbol{I}_a - \beta \boldsymbol{I}_b \\ \boldsymbol{H}_{mb} &= \boldsymbol{H} - \beta \boldsymbol{I}_a - \alpha \boldsymbol{I}_b \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XIV,1 — 1)}$$

în care $\boldsymbol{I}_a$, $\boldsymbol{I}_b$ sînt magnetizările reţelelor A, B iar α, β sînt constantele pozitive ale lui Weiss. Vom considera două domenii de temperatură : $T > T_N$ şi $T < T_N$.

Cînd $T > T_N$, sistemul este departe de saturaţie şi magnetizarea celor două subreţele devine :

$$\boldsymbol{I}_a = \frac{N\mu^2}{3kT}\boldsymbol{H}_{ma}, \qquad \boldsymbol{I}_b = \frac{N\mu^2}{3kT}\boldsymbol{H}_{mb}, \qquad \text{(XIV, 1 — 2)}$$

unde :

$$\mu^2 = g^2\mu_B^2 J(J+1).$$

Intensitatea de magnetizare a sistemului fiind egală cu suma celor două magnetizări $\boldsymbol{I}_a$, $\boldsymbol{I}_b$, rezultă :

$$\boldsymbol{I} = \boldsymbol{I}_a + \boldsymbol{I}_b = \frac{N\mu^2}{3kT}(\boldsymbol{H}_{ma} + \boldsymbol{H}_{mb}) =$$

$$= \frac{N\mu^2}{3kT}[2\boldsymbol{H} - (\alpha + \beta)\boldsymbol{I}]. \qquad \text{(XIV, 1 — 3)}$$

---

[1]) Îmbinările subreţelelor care formează antiferomagneticele sînt prezentate sistematic de J. B. Goodenough : op.cit., p. 42—95.

Presupunînd că vectorii $\boldsymbol{H}$ și $\boldsymbol{I}$ sînt paraleli, (XIV, 1—3) poate fi înlocuită prin ecuația scalară corespunzătoare; formînd apoi expresia susceptibilității, se obține:

$$\chi_M = \frac{I}{H} = \frac{2\,\frac{N\mu^2}{3k}}{T + \frac{N\mu^2}{3k}(\alpha + \beta)} = \frac{C}{T + \theta}. \qquad \text{(XIV, 1 — 4)}$$

Comparînd acest rezultat cu ecuația (XIII, 1—8) valabilă pentru feromagnetism deasupra temperaturii critice, se observă că diferența $T - \theta$ din ecuația Curie-Weiss a fost înlocuită prin suma $T + \theta$, iar constanta C este de două ori mai mare decît constanta Curie a rețelelor individuale A, B. Pentru a sublinia diferența dintre comportarea sistemelor paramagnetice și antiferomagnetice, în domeniul temperaturilor ridicate, s-a reprezentat, în figura XIV — 2, valoarea reciprocă a susceptibilității

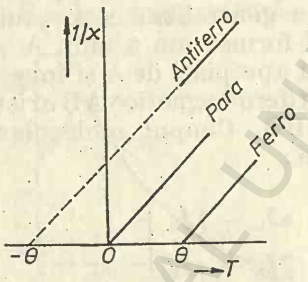


Fig. XIV—2. — Caracterizarea para- fero- și antiferomagneticilor prin $1/\chi$.

$1/\chi_M$ în funcție de temperatură. Cele trei drepte corespund cazurilor

Paramagnetism	Feromagnetism	Antiferomagnetism
$1/\chi_M = \frac{T}{C}$	$1/\chi_M = \frac{T-\theta}{C}$	$1/\chi_M = \frac{T+\theta}{C}$

Să considerăm acum sistemul antiferomagnetic la temperaturi inferioare temperaturii Néel. La temperatura Néel, mai întîi, sistemul se află suficient de îndepărtat de saturație pentru a permite aplicarea ecuațiilor (XIV, 1 — 2). Astfel, în absența cîmpului magnetic $\boldsymbol{H}$, din aceste din urmă ecuații rezultă succesiv, pentru $T = T_N$:

$$\boldsymbol{I}_a = -\frac{N\mu^2}{3kT_N}(\alpha \boldsymbol{I}_a + \beta \boldsymbol{I}_b),$$

$$\left[\left(1 + \frac{N\mu^2}{3kT_N}\right)\alpha\right]\boldsymbol{I}_a + \frac{N\mu^2}{3kT_N}\beta \boldsymbol{I}_b = 0, \qquad \text{(XIV, 1 — 5)}$$

$$\frac{N\mu^2}{3kT_N}\beta \boldsymbol{I}_a + \left[\left(1 + \frac{N\mu^2}{3kT_N}\right)\alpha\right]\boldsymbol{I}_b = 0. \qquad \text{(XIV, 1 — 6)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ultimele două ecuaţii au soluţii diferite de zero pentru I_a şi I_b numai cînd determinantul coeficienţilor acestora este nul. Punînd $\frac{2N\mu^2}{3k} = C$, această condiţie duce la rezultatul :

$$T_N = \frac{C}{2}(\beta - \alpha). \qquad \text{(XIV, 1 — 7)}$$

Temperatura Néel creşte deci cînd interacţia antiferomagnetică β dintre A şi B se intensifică şi scade cînd interacţia AA sau BB, pe care am notat-o cu α, creşte.

Este uşor de observat că temperatura Néel astfel definită diferă de temperatura θ. Legătura dintre T_N şi θ se poate determina imediat. În adevăr, din (XIV, 1 — 4) rezultă :

$$\theta = \frac{N\mu^2}{3k}(\alpha + \beta) = \frac{C}{2}(\alpha + \beta).$$

Deci :

$$\frac{T_N}{\theta} = \frac{\beta - \alpha}{\beta + \alpha}. \qquad \text{(XIV, 1 — 8)}$$

Temperatura Néel este deci inferioară temperaturii θ. Datele din tabloul XIV — 1 confirmă această cerinţă : în toate cazurile $T_N < \theta$, ceea ce dovedeşte că α este pozitiv şi existenţa totodată a interacţiilor AA şi BB.

TABLOUL XIV—1

Parametrii cîtorva antiferomagnetici

Substanţa	Structura cristalului	Structura reţelei cationilor	T_N, °K	θ, °K	χ_0/χ_{T_N}
MnF_2	Rutil	tetragonal cu c.c.	72	113	0,76
FeF_2	,,	,, cu c.c.	79	117	0,72
MnO_2	,,	,, cu c.c.	84	316	0,94
MnO	NaCl	cubică cu f.c.	122	610	0,67
MnS	,,	,, cu f.c.	165	528	0,82
FeO	,,	,, cu f.c.	198	570	0,79

Să considerăm acum susceptibilitatea unui sistem antiferomagnetic la temperaturi inferioare temperaturii Néel. Pentru simplificare vom presupune că $\alpha = 0$ şi interacţia antiferomagnetică se reduce la interacţia AB. Din cauza anizotropiei cristaline va exista o direcţie naturală, preferată la alinierea spinilor. În raport cu aceasta, cîmpul magnetic poate avea două direcţii care prezintă importanţă : *perpendiculară* pe direcţia naturală a spinilor sau *paralelă* cu această direcţie.

Primul caz poate fi reprezentat prin figura XIV — 3 *a*. Cîmpul tinde să alinieze dipolii de-a lungul său la care aceştia opun tendinţa lor de a rămîne paraleli. Rezultatul celor două tendinţe opuse constă în rotirea dipolilor cu unghiul φ faţă de direcţia iniţială a spinilor. Pentru a evalua

susceptibilitatea $\chi_\perp$, care corespunde acestui caz, vom considera un dipol B format din doi poli unitate: fig. XIV — 3 *b*. Asupra polului pozitiv acționează forțele $\boldsymbol{H}$ și $-\beta \boldsymbol{I}_a$; asupra polului negativ acționează forțe

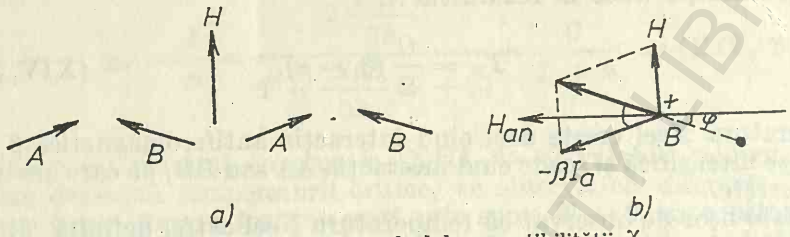


Fig. XIV—3. — Pentru calculul susceptibilității $\chi_\perp$.

egale dar de semn contrar. La echilibru, rezultanta forțelor trebuie să se afle pe linia de unire a polilor. Cum unghiul φ este mic, din figură rezultă:

$$2\beta I_a \varphi = H. \qquad \text{(XIV, 1 — 9)}$$

Deoarece $I_a = I_b$, se obține din această relație:

$$(I_a + I_b)\,\varphi = \frac{H}{\beta}. \qquad \text{(XIV, 1—10)}$$

Dar, așa cum reiese din figură, $(I_a + I_b)\,\varphi$ reprezintă magnetizarea totală I, în direcția cîmpului H. În consecință:

$$\chi_\perp = \frac{1}{\beta}. \qquad \text{(XIV, 1—11)}$$

Susceptibilitatea $\chi_\perp$ este deci independentă de temperatură. De notat că acest rezultat se obține și atunci cînd $\alpha \neq 0$.

Dacă luăm în calcul și constanta de cîmp H_{an} care tinde să aducă dipolii în direcția naturală a spinilor, atunci așa cum reiese din figura XIV — 3 *b*, în locul ecuației (XIV, 1 — 9) vom putea scrie succesiv:

$$(H_{an} + 2\beta I_a)\,\varphi = H; \qquad 2I_a\left(\frac{H_{an}}{2I_a} + \beta\right)\varphi = H;$$

$$(I_a + I_b)\,\varphi = \frac{H}{\beta + \dfrac{H_{an}}{2I_a}}.$$

Susceptibilității $\chi_\perp$ îi revine astfel expresia:

$$\chi_\perp = \frac{1}{\beta + \dfrac{H_{an}}{2I_a}}. \qquad \text{(XIV, 1—12)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cum I_a scade cînd temperatura se ridică, susceptibilitatea $\chi_\perp$ este o funcție descrescătoare de temperatură. Fenomenul a fost observat la monocristale de MnF_2.

Pentru al doilea caz, cînd cîmpul H este paralel cu direcția naturală a spinilor, calculul susceptibilității corespunzătoare $\chi_\parallel$ este dificil. După calculele efectuate de Van Vleck sînt trasate curbele din figura XIV — 4,

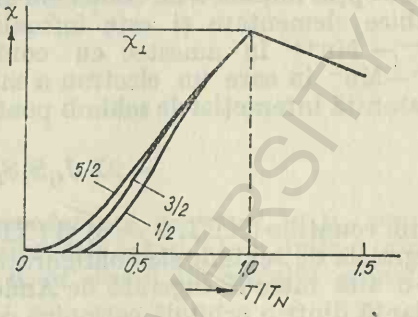


Fig. XIV—4. — Variația susceptibilității $\chi_\parallel$ cu temperatura.

pentru cîteva valori ale numărului cuantic J. La $T = 0$, susceptibilitatea $\chi_\parallel = 0$, de unde începe să crească odată cu creșterea temperaturii. Experiența arată că pentru MnF_2 teoria se dovedește, cel puțin calitativ, corectă.

Sub temperatura Néel, susceptibilitatea prezintă o valoare cuprinsă între $\chi_\perp$ și $\chi_\parallel$ al cărei mers cu temperatura a fost dat în figura XIV — 1.

2. INTERACȚII DE SUPERSCHIMB

Cele mai multe substanțe antiferomagnetice sînt cristale ionice formate din cationi magnetici, separați prin anionii O^{--}, F^-, S^{--} : Fe^{++}—$—O^{--}—Fe^{++}—\ldots$, $Mn^{++}—O^{--}—Mn^{++}\ldots$ $Ni^{++}—F_2^{--}—Ni^{++}\ldots$ Interacțiile de schimb directe dintre cationii astfel separați sînt probabil prea slabe pentru a explica temperaturile Curie și Néel, relativ ridicate.

Kramers [1] a sugerat un mecanism indirect, numit de *superschimb*, în care spinii ionilor magnetici sînt cuplați prin interacții de ordin superior, la care iau parte anionii. Teoria a fost dezvoltată mai amănunțit de Anderson [2]. Pentru a explica calitativ noul mod de interacție se presupune că oxidul de mangan, spre exemplu, nu poate fi reprezentat corect prin formula $Mn^{++}O^{--}$ ci în funcțiile de undă trebuie să fie incluși, de asemenea, termeni care corespund ionilor Mn^+ și O^-. Configurația electronică a stării fundamentale ($Mn^{++}O^{--}$) poate fi reprezentată prin cele două feluri de ioni componenți :

$$\underset{\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightleftarrows}{Mn^{++}\,(3\,d^5)} \qquad \underset{\rightleftarrows\;\rightleftarrows\;\rightleftarrows}{O^{--}(2\,p^6)}$$

[1] H. Kramers, *Physica*, **1**, 182 (1934).
[2] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **79**, 350 (1950).

În stare excitată însă, unul din electronii $2p$ ai oxigenului trece pe ionul Mn^{++}, pentru a lua naștere configurații :

$$Mn^{+}\ (3\ d^{6}) \quad O^{-}\ (2\ p)$$

Ionul O^- are astfel un spin rezultant, cu aceeași direcție ca și ionul Mn^+, la care s-a transferat electronul.

În concepția inițială a lui Anderson gruparea MnOMn ocupă muchiile celulei cubice elementare și este formată din configurația pur ionică $Mn^{++}—O^{--}—Mn^{++}$ în amestec cu configurațiile $Mn^{+}—O^{-}—Mn^{++}$ și $Mn^{++}—O^{-}—Mn^{-}$ în care un electron a migrat de la oxigen la mangan. Energia datorată interacției de schimb poate fi reprezentată prin expresia :

$$-2\Sigma J_{ij}S_iS_j, \qquad \text{(XIV, 2 — 1)}$$

obținută din ecuațiile (XIII, 2 — 6) și (XIII, 2 — 7), extinsă pentru a include integralele de schimb ale configurațiilor din amestec.

Într-o altă metodă sugerată de Anderson [1] se construiește o legătură antiliantă dintr-o orbitală cationică completată cu contribuții reduse provenite de la anionii vecini. Această *cvasiparticulă* de spin intră în interacții de schimb cu cvasiparticule construite în același fel din orbitale atomice suplimentate cu contribuții vecine.

Legătura dintre integrala de schimb din superschimb și parametrul cîmpului molecular γ se poate obține prin extensia ecuației (XIII, 2 — 12) :

$$\gamma_{ij} = \frac{2z_{ij}}{N_j g_i g_j \mu_B^2} J_{ij}, \qquad \text{(XIV, 2 — 2)}$$

unde N_j reprezintă numărul ionilor de specia j pe unitatea de volum, iar z_{ij} este numărul de vecini j ai ionului i.

---

[1] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **115**, 2 (1959).

BCU IAȘI / CENTRAL LIBRARY

Capitolul XV

FERIMAGNETISMUL

S-a menționat în capitolul precedent că pentru $J_a < 0$, cea mai simplă configurație constă din două subrețele iar un atom dintr-o subrețea manifestă interacții puternice numai cu atomii din cealaltă subrețea. Atunci, se pot prezenta două situații:

— Momentele celor două subrețele sînt egale și astfel momentul total al substanței este nul.

— Momentele celor două substanțe sînt diferite și substanța prezintă o magnetizare spontană I_s.

Substanțele care aparțin primei clase sînt antiferomagnetice, substanțele din a doua clasă au fost numite de Néel *ferimagnetice*.

Reprezentative pentru această clasă sînt *feritele* care se obțin înlocuind fierul bivalent din magnetita $Fe^{++}Fe_2^{+++}O_4$ prin metale bivalente cum sînt Mn, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, Cd. Rezultă combinații de compoziția generală $Me^{++}Fe_2^{+++}O_4$ în care Me^{++} este un ion metalic bivalent.

Din aceste substanțe, multe au fost studiate mai întîi de Hüttig [1]) și colab., iar ulterior în laboratoarele de cercetare ale firmei Philips [2]) din Olanda. Cele mai importante sînt feritele de Mn și de Zn.

1. STRUCTURA FERITELOR

Feritele au structură de spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$) în care ionii de oxigen formează, cu bună aproximație, o structură cubică compactă. Celula unitară conține 32 ioni de oxigen, 16 ioni Fe^{+++} și 8 ioni metalici bivalenți. Totalul celor 24 ioni metalici sînt distribuiți în 8 interstiții tetraedrice (înconjurate de 4 ioni O^{--}) și 16 interstiții octaedrice (înconjurate de 6 ioni O^{--}). De distribuția ionilor metalici depind însușirile magnetice ale acestor substanțe. Se pot prezenta următoarele distribuții:

— În structura de *spinel normal* a unei ferite, cei 8 ioni metalici bivalenți ocupă poziții tetraedrice iar 16 ioni trivalenți, poziții octaedrice. Pentru această structură se utilizează notația $Me^{++}[Fe_2^{+++}]O_4$, paranteza care închide ionul Fe^{+++} indicînd că acesta ocupă poziții octaedrice.

---

[1]) G. Hüttig și colaboratori, *Z. anorg. Chem.*, între anii 1930—1940.
[2]) E. W. Gortner și colab., *Philips Techn. Rev.*, 1952—1954.

0233

— În structura feritei, de *spinel invers* ionii bivalenți ocupă poziții octaedrice pe cînd ionii Fe^{+++} sînt distribuiți în număr egal în poziții tetraedrice și octaedrice. Acest aranjament poate fi reprezentat prin formularea $Fe^{+++}[Fe^{+++}Me^{++}]O_4$.

— În cazuri intermediare au loc aranjamente de forma :

$$Fe_x^{+++}Me_{1-x}^{++}[Fe_{2-x}^{+++}Me_x^{++}]O_4$$

Feritele cu structură de spinel normal sînt paramagnetice. Feritele simple care au structură de spinel invers sînt feromagnetice : feromagnetismul pare a fi asociat cu structura inversă.

În tabloul XV — 1 sînt trecute cîteva substanțe ferimagnetice mai reprezentative [1]). În afară de spineli sînt transcrișI de asemenea cîțiva oxizi hexagonali. Pentru feritele feromagnetice sînt indicate și magnetizările spontane la 0 și la 293°K sau la ultima din aceste temperaturi.

TABLOUL XV — 1

Caracteristicile cîtorva substanțe ferimagnetice.

Substanța	T_c °K	I, 0°K	I, 293°K	Substanța	T_c	I, 0°K	I, 293°K
Spineli inverși				**Spineli deformați tetragonali**			
Fe_3O (magnetită)	858	510	480	$CuCr_2O_4$	135		
$CoFe_2O_4$	793	475	425	Mn_3O_4	43		
$NiFe_2O_4$	858	300	270	$FeCr_2O_4$	80		*
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	943	318	289,8				
Spineli micști				**Oxizi hexagonali**			
$CuFe_2O_4$	728	160	135	$BaFe_{12}O_{19}$ (magneto-plumbită)	723	300	380
$MgFe_2O_4$	713	140	120	$Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$	553		119
$MnFe_2O_4$	573	560	400	$Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$	403		227
				$Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$	683		270
Spineli normali				**Diverse**			
$MnCr_2O_4$	43			$CoMnO_3$	391		
$FeCr_2S_4$	180			$NiMnO_3$	437		
$CoCr_2O_4$				$Na_5Fe_3F_{14}$	80		

Feritele de Zn și Cd care au structură de spinel normal sînt de asemenea paramagnetice.

2. MAGNETIZAREA DE SATURAȚIE

Feritele fiind combinații ionice, ar fi de așteptat ca magnetizarea lor de saturație să rezulte din numărul spinilor neîmperecheați ai ionilor. Spre exemplu, în magnetită, ionii Fe^{++} și Fe^{+++} au respectiv șase

[1]) S. Flügge, op.cit., p. 97.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și cinci electroni $3d$. Acești ioni au patru, respectiv cinci spini neîmperecheați. Pentru o comportare normală ar urma ca momentul magnetic de saturație să aibă $4 + 2 \times 5 = 14$ magnetoni Bohr. Experimental, se obține însă un moment de 4,08 μ_B, ca și cînd numai ionii Fe^{++} ar contribui la magnetizare.

În figura XV — 1 sînt date magnetizările de saturație (în μ_B) pentru diferite cristale mixte de forma $Me^{++}Fe_2^{+++}O_4 - ZnFe_2^{+++}O_4$. Înlo-

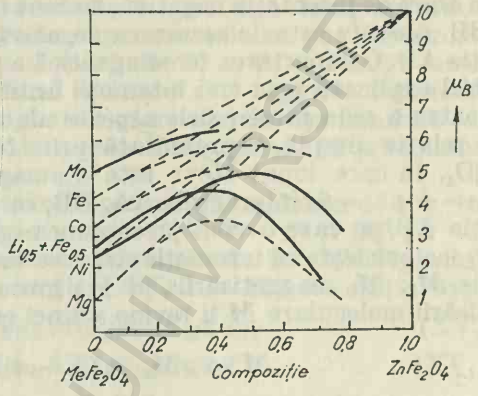


Fig. XV—1. — Magnetizarea de saturație a amestecurilor de $MeFe_2O_4 - ZnFe_2O_4$

cuirea ionilor paramagnetici Fe^{++}, Co^{++}, Mn^{++} prin ionul diamagnetic Zn^{++} duce la o creștere a magnetizării de saturație, cel puțin pentru concentrații mici ale ionului Zn^{++}.

În figura XV — 2 este reprezentată valoarea reciprocă a susceptibilității $1/\chi_M$ a ferimagneticilor în funcție de temperatură. În locul dreptei

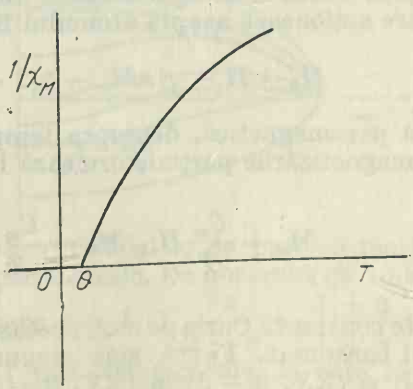


Fig. XV—2.— Valorile $1/\chi_M$ în funcție de temperatură la ferimagnetici.

Curie-Weiss se obține o curbă cu concavitatea întoarsă spre axa temperaturilor. Această comportare, între altele, deosebește substanțele ferimagnetice de feromagnetice.

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

3. TEORIA LUI NÉEL, SIMPLIFICATĂ

Pentru explicarea proprietăților magnetice ale feritelor, Néel a emis ipoteza că între ionii din pozițiile tetraedrice (poziții A) și pozițiile octaedrice (poziții B) se exercită o interacție *negativă* care tinde să promoveze o aliniere antiparalelă a spinilor proveniți de la ionii A și B. În magnetită spre exemplu, care poate fi formulată $Fe^{+++}[Fe^{+++}Fe^{++}]O_4$, magnetizarea de saturație pe moleculă va fi $(4 + 5) - 5 = 4\mu_B$, în bun acord cu valoarea experimentală, menționată mai sus.

În afară de interacția negativă, trebuie luată în considerare interacția AA și BB. Aceasta este de asemenea negativă, dar cu mult mai slabă decît interacția AB. Comportarea feromagnetică a unor substanțe ferimagnetice este astfel explicată prin trei interacții antiferomagnetice.

Pentru a reda principalele aspecte ale teoriei lui Néel să considerăm o ferită relativ simplă, reprezentată prin formula $Fe_x^{+++}Me_{1-x}^{++}|\,Fe_{2-x}^{+++}\cdot Me_x^{++}]O_4$, în care ionul Me^{++} este diamagnetic. Vom reprezenta prin factorii $-\alpha$ și $-\beta$, interacțiile AA, BB, în valoare și semn, în raport cu interacția AB pe care o vom presupune negativă. Astfel, dacă rezultă α negativ, se dovedește că interacția AA este antiferomagnetică.

Fie M_a, M_b magnetizările pe ion gram, asociate cu pozițiile A, B. Magnetizării moleculare M îi revine atunci expresia :

$$M = xM_a + (2 - x)M_b. \qquad \text{(XV, 3 — 1)}$$

Cîmpul molecular H_a care acționează asupra unui ion care ocupă o poziție A, este dat, după Néel, de relația :

$$H_a = H - \gamma[(2 - x)M_b - \alpha x M_a], \qquad \text{(XV, 3 — 2)}$$

în care H este cîmpul magnetic aplicat, $-\gamma(2 - x)M_b$ este termenul datorat interacției negative AB, iar $\gamma\alpha x M_a$ este datorat interacției AA. Prin aceasta, Néel presupune un cîmp molecular liniar în raport cu magnetizarea ca și în teoria feromagnetismului după Weiss. La fel, cîmpul molecular H_b care acționează asupra atomului B este :

$$H_b = H - \gamma[xM_a - \beta(2 - x)M_b]. \qquad \text{(XV, 3 — 3)}$$

În regiunea paramagnetică, deasupra temperaturii Curie, se poate presupune că magnetizările parțiale urmează legea lui Curie :

$$M_a = \frac{C_m}{T} H_a, \quad M_b = \frac{C_m}{T} H_b, \qquad \text{(XV, 3 — 4)}$$

unde C_m este constanta Curie pe mol, aceeași pentru rețelele A și B, fiindcă în exemplul consderat, Fe^{+++} sînt singurii ioni. Înlocuind expresiile (XV, 3 — 2) și (XV, 3 — 3) în (XV, 3 — 4), obținem pentru domeniul paramagnetic :

$$\frac{H}{M} = \frac{1}{\chi_M} = \frac{T}{C_m} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta}, \qquad \text{(XV, 3 — 5)}$$

unde :

$$\frac{1}{\chi_0} = -\frac{\gamma}{4}[2x(2-x) - \alpha x^2 - \beta(2-x)^2],$$

$$\sigma = \frac{1}{16}\gamma^2 C_m x(2-x)[x(1+\alpha) - (2-x)(1+\beta)^2],$$

$$\theta = \frac{1}{4}\gamma C_m x(2-x)(2+\alpha+\beta).$$

De reținut că potrivit ecuației (XV, 3 — 5) curba care redă valorile $1/\chi_M$ în funcție de T prezintă o concavitate spre axa temperaturilor T, în acord cu experiența. Din curbele experimentale se pot determina constantele χ_0, σ și θ și obține deci mărimile x, α, β, γ. Pentru mai multe ferite, Néel a găsit că atît factorul α cît și β sînt negativi (interacțiile AA și BB de asemenea antiferomagnetice), iar valorile lor absolute $|\alpha|$ și $|\beta|$ sînt mult mai mici decît unitatea, ceea ce dovedește că predomină interacția AB.

Pentru a obține magnetizarea spontană în regiunea de sub temperatura Néel vom pune $H = 0$ în ecuațiile (XV, 3 — 2) și (XV, 3 — 3). Deoarece au loc fenomene de saturație, nu mai este valabilă legea lui Curie ci urmează să fie utilizată ecuația (XII, 1 — 12). Se obțin expresiile :

$$M_a = Ng\mu_B S B_S(gS\mu_B H_a/kT), \qquad \text{(XV, 3 — 6)}$$

$$M_b = Ng\mu_B S B_S(gS\mu_B H_b/kT), \qquad \text{(XV, 3 — 7)}$$

în care diferitele mărimi au semnificările cunoscute. Aceste expresii împreună cu (XV, 3 — 2) și (XV, 3 — 3) (pentru $H = 0$) permit evaluarea magnetizărilor M_a și M_b și a magnetizării totale M [ecuația (XV, 3 — 1)] în funcție de temperatura T. Chiar și pentru exemple simple, soluțiile ecuației sînt foarte complicate. În figura XV — 3 sînt reprezentate grafic

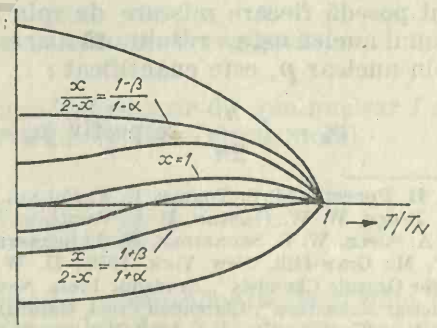


Fig. XV—3. — Magnetizarea spontană calculată, în funcție de temperatură, pentru cîteva valori x.

soluțiile pentru cîteva valori ale variabilei x. Se pare că teoria lui Néel este în bun acord cu datele experimentale. De observat că una din curbe, situată între curbele pentru care $x = 1$ și $\frac{x}{2-x} = \frac{1+\beta}{1+\alpha}$, taie axa temperaturilor într-un punct; este temperatura la care magnetizarea spontană este nulă, numită *temperatură de compensație* [1]).

[1]) Pentru mai multe date privind variația magnetizării totale a substanțelor ferimagnetice cu temperatura : J. B. Goodenough, op.cit., p. 112.

Capitolul XVI

REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ

Spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (RMN) se bazează pe absorbția radiației electromagnetice din regiunea frecvențelor radio de către substanțe aflate în cîmp magnetic. Efectul de rezonanță magnetică a fost pus în evidență în 1945 atît de Parcell, Torrey și Pound [1]) cît și de Bloch, Hansen și Packard [2]). Tehnica spectrală a fost ulterior mult dezvoltată și amplu aplicată în numeroase și diverse probleme de structură moleculară, cinetica unor procese fizico-chimice etc., fapt ilustrat de o bogată literatură de specialitate [3]).

1. MOMENTUL MAGNETIC NUCLEAR

Existența momentului magnetic nuclear la nuclee este o consecință a mișcării de spin a acestora, considerată pentru a explica structura hiperfină a liniilor spectrale și confirmată pe alte diverse căi. Clasificarea proprietăților magnetice ale nucleelor se face presupunînd că protonul și neutronul posedă fiecare mișcare de spin și că valoarea corespunzătoare în cazul unui nucleu este o rezultantă a acestor mișcări. Momentul unghiular de spin nuclear p_n este cuantificat :

$$p_n = I\frac{h}{2\pi}, \text{ respectiv } p_n = \frac{h}{2\pi}\sqrt{I(I+1)}, \quad \text{(XVI, 1 – 1)}$$

---

[1]) E. H. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946).

[2]) F. Bloch, W. W. Hansen, M. E. Packard, *Phys.Rev.*, **69**, 127 (1946).

[3]) J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, ,,High resolution Nuclear Magnetic Resonance'', Mc Graw-Hill, New York, 1959; D. W. Mathieson (Ed), ,,Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists'', Academic Press, New York, 1967; A. Abragam, ,,The Principles of Nuclear Magnetism'', Clarendon Press, Oxford, 1961; R. M. Golding, ,,Applied Wave Mechanics'', Van Nostrand, London, 1969 (Cap. 8); R. M. Golding în : D. Henderson (Ed), ,,Physical Chemistry'' (cap. 9); R. M. Silverstein, G. C. Bassler, ,,Spectrometric Identification of Organic Compounds'' (cap. 4), Willey, New York, 1967.

Colecțiile : ,,Annual Reports of NMR Spectroscopy''; capitole din ,,Advances in Physical Organic Chemistry''.

Pentru unele probleme care intervin în prezentul capitol și în cele următoare privind reprezentarea matriceală a operatorilor mecanicii cuantice, relații în spații liniare vectoriale n-dimensionale, transformări de similaritate, transformări unitare, operatorii de proecție, se poate consulta : P.A.M. Dirac, ,,Quantum Mechanics'', Oxford University Press, Fair Lawn N. J., 1958; P. R. Halmos, ,,Finite-dimensional Vector Spaces''. D. Van Nostrand Company, Princeton, N. J., 1958; J. von Neumann, ,,Mathematical Foundations of Quantum Mechanics'', Princeton University Press, Princeton, N. J., 1955.

Biblioteca de Chimie

numărul cuantic I putînd fi întreg sau semiîntreg. La proton și neutron $I = 1/2$, rezultînd că în cazul în care suma numărului de protoni și de neutroni dintr-un nucleu este pară, I poate avea numai valori întregi, incluzînd zero ; dacă suma este impară, I este semiîntreg (1/2, 3/2, 5/2...) iar dacă sumele numărului de protoni și a celui de neutroni sînt ambele pare, I este nul. Clasificînd nucleele elementelor în funcție de numărul de masă A și de numărul de ordine Z, rezultă :

1. dacă A este impar, I este semiîntreg,
2. dacă A este par și Z este impar, I este întreg,
3. dacă A și Z sînt ambele pare, I este nul.

Nucleele cu $I = 0$ nu prezintă spectru RMN. În această categorie intră ^{12}C și ^{16}O, fapt ce simplifică considerabil interpretarea spectrelor RMN a foarte numeroși compuși organici. Numeroase nuclee au $I = 1/2$ (de ex. ^{1}H, ^{19}F, ^{13}C, ^{31}P etc.), ceea ce corespunde unei distribuții sferice uniforme a sarcinii nucleare. Dacă $I \geqslant 1$ nucleele au o distribuție neuniformă, nesferică a sarcinii electrice nucleare, constituind cuadrupoli caracterizați prin momentele de cuadrupol electric, care interacționează cu nucleele înconjurătoare și modifică timpul de relaxare (de ex. ^{14}N și ^{2}H au $I = 1$, ^{11}B, ^{35}Cl, ^{37}Cl, ^{79}Br, ^{81}Br au $I = 3/2$ etc.).

Mișcarea de spin a nucleului, particulă încărcată cu sarcină electrică pozitivă, are drept consecință apariția momentului magnetic nuclear μ_N, cuantificat, vector paralel cu momentul unghiular de spin :

$$\mu_N = \gamma p, \qquad \text{(XVI, 1 — 2)}$$

constanta γ fiind raportul giro-magnetic. Unitatea atomică de magnetism nuclear este magnetonul nuclear, m_N definit în cazul protonului prin relația :

$$m_N = \frac{e\dfrac{h}{2\pi}}{2M_p c} = 5{,}0493 \cdot 10^{-24} \text{ erg/gauss.}$$

În cazul unui nucleu care are numărul cuantic de spin nuclear I se obține, prin generalizarea rezultatului dedus în cazul electronului

$$\mu_N = g_N \frac{e\,h}{4\pi M_p c} I,$$

în care g_N, factorul nuclear g, este corespondentul factorului lui Landé din cazul electronului. Masa protonului, de 1 840 de ori mai mare decît cea a electronului, face ca magnetonul nuclear să fie de același număr de ori mai mic decît magnetonul lui Bohr.

Poziția momentului magnetic nuclear este cuantificată în raport cu cea a unui cîmp magnetic exterior, fiind posibile numai $2I + 1$ poziții corespunzînd unghiurilor ϑ care satisfac relația :

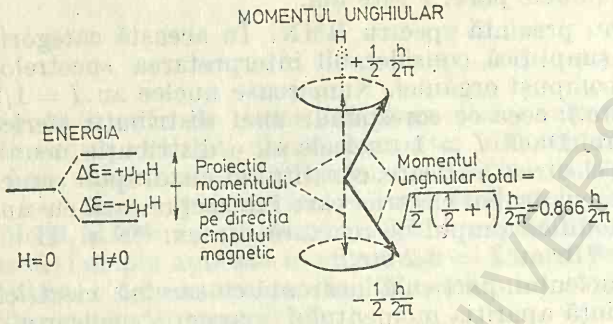
$$\cos\vartheta = \frac{M}{I}$$

sau

$$\cos\vartheta = \frac{M}{\sqrt{I(I+1)}}, \qquad \text{(XVI, 1 — 3)}$$

în care M poate lua una din cele $2I+1$ valori:

$$M : I, I-1, I-2, .., -I+2, -I+1, -I.$$



XVI—1. Proiecţiile momentului magnetic de spin nuclear pe direcţia cîmpului magnetic şi energiile corespunzătoare.

În absenţa cîmpului magnetic cele $2I+1$ poziţii ale nucleului au aceeaşi energie; acţiunea cîmpului magnetic are ca efect ridicarea acestei degenerări, fiecare poziţie relativă a momentului fiind caracterizată prin suplimentul de energie (fig. XVI—1):

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu}_N \cdot \boldsymbol{H} = -\mu_N H \cos\vartheta = -g_N \frac{e\,h}{4\pi M_p c} M. \qquad \text{(XVI, 1 — 4)}$$

2. REZONANŢA MAGNETICĂ NUCLEARĂ

Fenomenul de rezonanţă magnetică nucleară se bazează pe inducerea de către cîmpul electromagnetic al unei radiaţii a tranziţiilor între nivelele Zeeman nucleare vecine; condiţia lui Bohr conduce la relaţia:

$$h\nu = \frac{\mu_N H}{I}$$

sau

$$h\,\nu = g_N m_N H. \qquad \text{(XVI, 2 — 1)}$$

Utilizînd raportul giro-magnetic se obţine relaţia:

$$\nu = \frac{\gamma H}{2\pi}. \qquad \text{(XVI, 2 — 2)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul protonului $\mu_N = 1{,}42 \cdot 10^{-23}$ erg/gauss, iar la valoarea cîmpului magnetic $H = 10\,000$ gauss se obține frecvența $\nu = 42{,}6$ Mc/s, în domeniul undelor radio. Spectrometrele RMN [1]) utilizează frecvență constantă și cîmp magnetic variabil. Din relația (XVI, 2—1) rezultă că diferite elemente, îndeplinind condiția de rezonanță pentru valori diferite ale cîmpului magnetic la frecvență constantă, prezintă semnale de rezonanță în regiuni diferite ale spectrului RMN.

În analiza condițiilor de rezonanță magnetică nucleară este necesar să se țină seama de efectele datorate interacției nucleului studiat cu nucleele care-l înconjură. În stare solidă, nucleele ocupînd poziții fixe în rețea, interacția oricărei perechi de nuclee identice din punct de vedere magnetic, separate prin distanța R și avînd fiecare momentul magnetic μ_N se datorește cîmpului creat de unul din nuclee în poziția ocupată de celălalt, cîmp avînd valori cuprinse între $+ 2\,\mu_N/R^3$ și $- 2\,\mu_N/R^3$ și depinzînd de orientarea reciprocă a momentelor magnetice nucleare. Pentru protoni aflați la distanța de 1 Å, acest cîmp are o lărgime de 57 gauss. Rezultă că nuclee identice aflate în rețea la orientări diferite vor fi supuse unor cîmpuri magnetice diferite, ceea ce are drept rezultat condiții de rezonanță care duc la lărgirea liniilor spectrale. În fluide, agitația moleculară face ca efectele interacției să se medieze, astfel că liniile spectrale sînt considerabil mai puțin largi. Studiul lărgimii liniilor RMN în solide permite astfel obținerea unor date importante privind geometria moleculelor, dispoziția în rețea etc. [2]).

În analiza tranzițiilor între nivelele Zeeman nucleare este importantă distribuția de echilibru a momentelor magnetice nucleare în raport cu cîmpu lmagnetic. În cazul nucleelor care au $I = 1/2$, separarea între cele două stări energetice este $2\mu_N H$ și raportul între numărul de nuclee care diferă ca sens este dat de factorul Boltzmann : $e^{2\mu_N H/kT}$. Cum raportul $2\mu_N H/kT$ este foarte mic la temperatura camerei ($\sim 10^{-5}$ la $H = 10^4$ gauss), probabilitatea $\left(\text{a cărei expresie generală este } \frac{1}{2I+1}\left(1 - \frac{m\,\mu_N H}{IkT}\right)\right)$ de a găsi un nucleu în starea energetică superioară este $\frac{1}{2}\left(1 - \frac{\mu_N H}{kT}\right)$, iar în starea inferioară este $\frac{1}{2}\left(1 + \frac{\mu_N H}{kT}\right)$. Din diferența de populație de spin nuclear pe cele două nivele, rezultă că valoarea medie a componentei momentului magnetic nuclear pe direcția cîmpului magnetic aplicat este :

$$\bar{\mu}_N = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\mu_N}{kT}H\right)\mu_N - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\mu_N}{kT}H\right)\mu_N = \frac{\mu_N^2}{kT}H.$$

Rezultatul reprezintă un moment magnetic macroscopic care este funcție de temperatură, ca și în cazul susceptibilității paramagnetice datorată momentelor magnetice de spin electronic necuplat.

---

[1]) J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, „High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pergamon Press, New York, vol. 1, 1965; vol. 2, 1966.

[2]) E. R. Andrew, „Nuclear Magnetic Resonance", Cambridge Univ. Press, 1955.

Raportîndu-ne la unitatea de volum, dacă se notează prin N' numărul nucleelor respective, susceptibilitatea magnetică de volum este dată de relația :

$$\chi = N' \frac{\bar{\mu}_N}{H} = N' \frac{\mu_N^2}{kT}.$$

În cazul protonilor apei, la temperatura camerei, această susceptibilitate este de circa $3 \cdot 10^{-10}$, mult inferioară celei datorate diamagnetismului electronic, care are ordinul de mărime 10^{-6}. La temperaturi foarte coborîte, de exemplu la hidrogen solid, contribuția susceptibilității magnetice nucleare a putut fi totuși pusă în evidență.

În cazul nucleelor cu numărul cuantic de spin nuclear I, un calcul similar conduce la următoarea expresie a susceptibilității magnetice a unității de volum [1] :

$$\chi = \frac{N'}{H} \sum_{m=-I}^{I} \frac{1}{2I+1} \left(1 - \frac{m\mu_N H}{IkT}\right) \frac{m\mu_N}{I} = N' \frac{I+1}{3IkT} \mu_N^2.$$

Un factor important în analiza rezonanței magnetice nucleare este și viteza cu care se realizează distribuția de echilibru a momentelor magnetice de spin nuclear. Fie n_+ și n_- numărul de nuclee la echilibru din unitatea de volum, în stările corespunzătoare celor două orientări. Deoarece înainte de aplicarea cîmpului magnetic staționar oricare din orientări este la fel de probabilă, populația ambelor stări este egală. Sub influența cîmpului magnetic staționar are loc în timp o populare diferențiată a celor două nivele. Timpul necesar pentru a se ajunge la distribuția de echilibru se calculează exprimînd, în funcție de timp, diferența de populație pe unitatea de volum :

$$n = n_+ - n_-.$$

Notînd cu $W_{+\to-}$ și $W_{-\to+}$ probabilitățile tranzițiilor care duc la modificarea populației n_+ și respectiv n_-, probabilități ce diferă foarte puțin între ele, condiția de echilibru constă în egalitatea numărului de tranziții în cele două sensuri :

$$n_+ W_{+\to-} = n_- W_{-\to+}$$

de unde se obține

$$\frac{W_{-\to+}}{W_{+\to-}} = \frac{n_+}{n_-} = \frac{\frac{1}{2}\left(1 + \frac{\mu_N H}{kT}\right)}{\frac{1}{2}\left(1 - \frac{\mu_N H}{kT}\right)} \simeq 1 + 2\frac{\mu_N H}{kT},$$

[1] J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, op.cit., p. 23.

iar ecuația diferențială care descrie variația diferenței n cu timpul este

$$\frac{dn}{dt} = 2n_- W_{-\to+} - 2n_+ W_{+\to-}$$

fiecare tranziție modificînd cu 2 diferența de populație. După unele transformări și definind valoarea de exces a lui n la echilibrul $n_{ec} = \frac{\mu_N H}{kT}(n_+ + n_-)$, această ecuație diferențială devine

$$\frac{dn}{dt} = -2W(n - n_{ec}),$$

în care W este media celor două probabilități. Punînd $T_1 = \frac{1}{2W}$ se obține soluția ecuației diferențiale:

$$n - n_{ec} = (n - n_{ec})_0 \, e^{\frac{-t}{T_1}}, \qquad \text{(XVI, 2 — 3)}$$

din care rezultă că diferența între populația de exces și valoarea ei la echilibru variază cu timpul după o lege exponențială. Această diferență scade de „e" ori după timpul T_1, timpul de relaxare spin-rețea, care constituie măsura vitezei de stabilire a echilibrului termic la sistemul de spini nucleari în raport cu celelalte grade de libertate. În cazul $I = 1/2$ se poate defini în mod univoc o temperatură de spin T_s prin relația $\frac{n_+}{n_-} = e^{2\mu_N H/kT_s}$, în care T_s reprezintă temperatura la echilibrul termic; neechilibrul, constînd din inegalitatea valorilor n_+ și n_-, se poate descrie prin temperaturile de spin diferite de cele ale rețelei.

Procesul de relaxare spin-rețea reflectă astfel tendința celor două ansamble în contact de a-și egala temperatura. În cazurile $I > 1/2$ conceptul de temperatură de spin nu poate fi definit cu aceeași precizie, pe cînd procesul de relaxare spin-rețea la nucleele cu $I = 1/2$ se realizează numai prin cuplarea cu alte grade de libertate datorită cîmpurilor magnetice locale fluctuante.

Nucleele cu $I \geqslant 1$, datorită interacției momentului de cuadrupol electric nuclear cu cîmpurile electrice fluctuante, prezintă timp de relaxare spin-rețea mai mic.

În lichide T_1 este cuprins între 10^{-2} și 10^2 s iar în prezența ionilor paramagnetici scade pînă la 10^{-4} s. În corpurile solide acest timp de relaxare se mărește considerabil, ajungînd uneori la cîteva zile.

Rezonanța magnetică nucleară se poate explica în cadrul mecanicii clasice luînd în considerare mișcarea de precesie a unui dipol magnetic într-un cîmp magnetic constant, în condițiile intervenției componentei magnetice a radiației (Apendice X).

Explicația cuantică a rezonanței magnetice nucleare se bazează pe ipoteza că momentul magnetic corespunzător numărului cuantic de spin nuclear I se proiectează pe direcția cîmpului magnetic constant H_0 astfel

încît, fiind respectată cuantificarea în spațiu, proiecția sa este un multiplu M al magnetonului nuclear. Evident că M are $2I + 1$ valori și $-I \leqslant M \leqslant I$. Vom nota funcția proprie a stării respective cu $|M\rangle$ și vom considera că perpendicular pe $\boldsymbol{H}_0$, de exemplu pe direcția OX, acționează asupra nucleului un cîmp magnetic alternativ cu amplitudinea $2\boldsymbol{H}_1$ și frecvența ν, datorat radiației. Operatorul energiei cuprinde atunci termenul H′ corespunzător interacției momentului magnetic nuclear cu cîmpul $\boldsymbol{H}_1$:

$$\mathrm{H}' = 2\mu_{Nx} H_1 \cos 2\pi\nu t = 2\gamma \frac{h}{2\pi} H_1 I_x \cos 2\pi\nu t.$$

Probabilitatea tranziției între nivelele diferite, $P_{MM'}$, este dată de relația:

$$P_{MM'} = \gamma^2 H_1^2 (\langle M' | I_x | M \rangle)^2 \delta(\nu_{MM'} - \nu), \qquad \text{(XVI, 2—4)}$$

în care δ este funcția lui Dirac[1]), $\langle M' | I_x | M \rangle$ elementul matricei I_x între stările M și M', iar $\nu_{MM'}$ frecvența corespunzătoare diferenței de energie între cele două stări:

$$h\nu_{MM'} = (M - M') \frac{\mu_N H_0}{I}$$

Din condiția ca elementul de matrice $\langle M' | M \rangle$ să nu fie nul, anume $M' = M \pm 1$, rezultă regula de selecție a tranzițiilor RMN: $\Delta M = \pm 1$. De asemenea, probabilitatea $P_{MM'}$ diferă de zero dacă din funcția lui Dirac rezultă $\nu = \nu_{MM'}$, adică frecvența ν este egală cu frecvența naturală $\nu_{MM'}$, ceea ce ar conduce la o linie RMN infinit de subțire. În realitate, deoarece nu sînt îndeplinite condițiile ideale ale rezonanței unui nucleu izolat, linia spectrală prezintă o oarecare lărgime, care se poate reda prin intermediul unei funcții de contur a liniei $g(\nu)$, proporțională cu absorbția la frecvența ν și care îndeplinește condiția:

$$\int_0^\infty g(\nu)\mathrm{d}\nu = 1.$$

Modificînd în consecință relația probabilității se obține:

$$P_{MM'} = \gamma^2 H_1^2 (\langle M' | I_x | M \rangle)^2 g(\nu),$$

care la nucleele avînd $I = 1/2$ devine:

$$P_{MM'} = \frac{1}{4}\gamma^2 H_1^2 g(\nu). \qquad \text{(XVI, 2—5)}$$

[1]) Apendice XI.

Cauzele lărgirii liniei RMN sînt numeroase dar nu toate contribuie în egală măsură la acest efect: emisia spontană, neomogenitatea cîmpului magnetic static, relaxarea spin-rețea, efecte datorate interacției dipolilor magnetici și acțiunii gradientului de cîmp electric asupra momentului de cuadrupol electric nuclear. Important este procesul de relaxare spin-rețea, al cărui efect asupra liniei RMN se poate deduce din relația generală: $\Delta E \Delta t \simeq \frac{h}{2\pi}$ din care, dacă se ține seama că $\Delta E = h\Delta\nu$ se obține:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\Delta t},$$

deci lărgimea liniei are în acest caz ordinul de mărime al valorii reciproce timpului de relaxare spin-rețea $\frac{1}{T_1}$. Efectul gradientului de cîmp electric asupra cuadrupolului electric nuclear constituie un alt mecanism al relaxării spin-rețea, conducînd la valori T_1 mici. Un efect încă mai însemnat poate fi cel al interacției dintre dipolii magnetici nucleari, în condițiile în care aceștia se află pentru perioade de timp relativ mari, în poziții relative constante (în solide și lichide foarte vîscoase). În acest caz cîmpurile magnetice locale sînt importante și lărgimea liniei este mult mai mare decît cea rezultată din mecanismul de relaxare spin-rețea. Se definește în acest caz un alt mecanism de relaxare, de tip spin-spin, al cărui timp caracteristic T_2 este mai mic decît T_1 și pentru care se obține relația cu maximul funcției de contur $g(\nu)$:

$$T_2 = \frac{1}{2}[g(\nu)]_{\max}.$$

Funcția $g(\nu)$ introduce unele dificultăți în definirea timpului T_2, de aceea și relaxarea spin-spin trebuie analizată în condițiile în care problema este formulată, așa cum a făcut Bloch, în termenii generali ai comportării momentelor magnetice nucleare în cîmpuri magnetice variabile. Se obțin astfel rezultate care permit analiza diferitelor fenomene funcție de timp în spectrometria RMN, a efectelor tranzitorii, ecoului de spin, a inducției nucleare, a fenomenelor dependente de viteza de modificare a cîmpului magnetic H_0 etc.

Un efect important în spectrometria RMN este saturarea. Dacă se ține seama de faptul că absorbția de energie radiantă duce la modificarea ocupării nivelelor de energie, probabilitatea unei ulterioare absorbții este micșorată. Deoarece probabilitatea tranziției induse este funcție de H_1^2, efectul de micșorare, care se traduce în primul rînd în slăbirea intensității liniei, crește cu pătratul amplitudinii cîmpului magnetic alternativ. Acest efect conduce la saturare, care este limitată de procesul de relaxare spin-rețea ce urmărește restabilirea excesului de ocupare a nivelelor energetice. Considerarea în calcul a saturării duce la un timp caracteristic al procesului de relaxare spin-rețea:

$$T_1' = \frac{T_1}{1 + \frac{1}{2}\gamma^2 H_1^2 T_1 g(\nu)}.$$

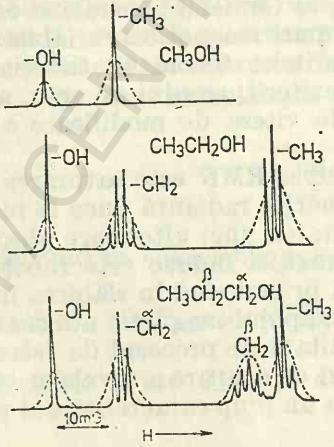
Înlocuind $g(\nu)$ se obține numitorul fracției : $1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ care este denumit factor de saturare. De ex. la lichide, considerînd $T_1 = T_2 = 1$ s și $\gamma = 10^4$ gauss$^{-1} \cdot$ s^{-1}, saturarea devine importantă atunci cînd termenul adăugat unității este de ordinul de mărime al acesteia ; deci saturarea intervine de la cîmpuri alternative $H_1 \simeq 10^{-4}$ gauss.

Saturarea afectează și conturul liniilor, provocînd lărgirea acestora ; în cazul cînd liniilor le corespund timpi de relaxare diferiți, saturarea le modifică în mod diferit. De asemenea, este caracteristică condițiilor de saturare și apariția tranzițiilor multiple, corespunzătoare absorbției simultane a mai multe cuante. Acest proces este interzis de reguli de selecție de ordinul întîi dar se poate explica la examinarea în ordine superioare.

3. DEPLASAREA CHIMICĂ

În spectrometria RMN se observă două efecte importante care duc la modificarea condițiilor de rezonanță stabilite pentru cazul nucleului presupus izolat : interacția cu alte nuclee (care va fi analizată ulterior) și interacția cu electronii înconjurători.

Studiul proprietăților diamagnetice ale atomilor arată că această proprietate generală a materiei este legată de precesia planelor orbitelor electronilor la acțiunea unui cîmp magnetic exterior, ceea ce are ca rezultat apariția unui moment magnetic avînd sens opus cîmpului magnetic. Studiind acțiunea cîmpului magnetic asupra unui nucleu este deci necesar să se țină seama de efectul de ecranare magnetică pe care îl exercită ansamblul electronilor din jurul nucleului. Cum unii dintre aceștia sînt electronii de valență, poziția semnalului RMN este influențată de modul în care atomul considerat este legat de alți atomi în moleculă. Efectul acestei ecranări a nucleului se traduce prin poziția diferită a semnalului de rezonanță, de exemplu protonii din molecula alcoolului etilic prezintă 3 maxime de rezonanță (fig. XVI—2), a căror poziție relativă constituie o indicație



XVI—2. Spectrul RMN al unor alcooli (— — — la rezoluția mică ; se evidențiază deplasarea chimică și numărul de protoni ; ——— la rezoluție mare, se evidențiază structura fină datorată cuplajului proton-proton).

a ecranării diamagnetice. Pentru a aprecia cantitativ condițiile relative de rezonanță în cazul nucleelor atomice aflate în moleculă în condiții de neechivalență magnetică, s-a introdus mărimea denumită deplasare chimică.

Fiecare nucleu magnetic din moleculă ajunge în condiții de rezonanță la o valoare corectată de cîmp magnetic H :

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 - \sigma\boldsymbol{H}_0 = \boldsymbol{H}_0(1 - \sigma), \qquad \text{(XVI, 3—1)}$$

factorul de ecranare σ depinzînd de înconjurarea în care se află nucleul în moleculă.

Factorul de ecranare, avînd valoarea de circa 10^{-5} pentru atomul de hidrogen și un ordin de mărime mai mare în cazul altor atomi, este o mărime fără dimensiuni, care depinde de orientarea moleculei în raport cu cîmpul magnetic. În mediile în care moleculele se află în mișcare liberă rapidă, partea anizotropă a factorului de ecranare se mediază. Factorul de ecranare este independent de valoarea cîmpului magnetic și de frecvența radiației de microunde și se exprimă în părți per milion (ppm).

Din compararea condițiilor de rezonanță rezultă că pe măsură ce un nucleu este mai ecranat, devine necesar să se mărească cîmpul magnetic aplicat pentru a se ajunge la rezonanță. Diferența Δ în poziția liniilor de rezonanță în raport cu o linie etalon, de exemplu a tetrametilsilanului, constituie deplasarea chimică δ, definită, în ppm, în modul următor :

$$\delta = \frac{\Delta}{\nu} 10^6, \qquad \text{(XVI, 3—2)}$$

în care ν, exprimat ca și Δ în cicli. s^{-1}, reprezintă frecvența radiației cîmpului de microunde.

Din ecuația lui Larmor care leagă frecvența de precesie ν_0 de valoarea cîmpului magnetic $\boldsymbol{H}_0$ prin intermediul raportului giro-magnetic γ și a factorului de ecranare σ :

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \boldsymbol{H}_0(1 - \sigma),$$

rezultă că frecvența RMN a probei și a substanței de referință au valorile, la cîmp magnetic constant :

$$\nu_{\text{probă}} = \frac{\gamma}{2\pi} \boldsymbol{H}_0(1 - \sigma_p),$$

$$\nu_{\text{refer.}} = \frac{\gamma}{2\pi} \boldsymbol{H}_0(1 - \sigma_r).$$

Deplasarea chimică δ în scara adimensională este raportul :

$$\delta = \frac{\nu_p - \nu_r}{\nu_r} 10^6 = \frac{\sigma_r - \sigma_p}{1 - \sigma_r} 10^6 \qquad \text{(XVI, 3—3)}$$

și deoarece σ_r este mult mai mic decît unitatea, rezultă :

$$\delta \simeq (\sigma_r - \sigma_p)\, 10^6. \qquad \text{(XVI, 3—4)}$$

Deoarece spectrometrele RMN funcționează la frecvență constantă a cîmpului de microunde și cîmp magnetic variabil, aceeași relație se stabilește și dacă se consideră :

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \boldsymbol{H}_p (1 - \sigma_p) = \frac{\gamma}{2\pi} \boldsymbol{H}_r (1 - \sigma_r)$$

și se definește deplasarea chimică prin relația :

$$\delta = \frac{\boldsymbol{H}_r - \boldsymbol{H}_p}{\boldsymbol{H}_r} 10^6. \qquad \text{(XVI, 3—5)}$$

În unele cazuri este necesar să se corecteze valoarea deplasării chimice astfel obținute ținînd seama de susceptibilitatea magnetică K a probei și a substanței de referință. Făcînd determinările de susceptibilitate magnetică în tuburi în care secțiunea coloanei de substanță este mică în raport cu lungimea ei, se ajunge la următoarea expresie a deplasării chimice :

$$\delta = \frac{H_0\left(1 - \frac{2}{3}\pi K_p\right)(1 - \sigma_p) - H_0\left(1 - \frac{2}{3}\pi K_r\right)(1 - \sigma_r)}{H_0\left(1 - \frac{2}{3}\pi K_r\right)(1 - \sigma_r)} 10^6 \simeq$$

$$\simeq \left[(\sigma_r - \sigma_p) + \frac{2}{3}\pi(K_r - K_p)\right] 10^6.$$

Diferența $(\sigma_r - \sigma_p)10^6$ reprezintă deplasarea chimică corectată care se obține :

$$\delta_{\text{corect}} = \delta - \frac{2}{3}\pi(K_r - K_p)\, 10^6, \qquad \text{(XVI, 3—6)}$$

termenul corectiv avînd, în diferite cazuri, valori pînă la maximum 0,4.

Creșterea valorii δ reprezintă micșorarea ecranării și deci a valorii cîmpului magnetic de rezonanță. Pentru măsurarea deplasării chimice este utilizată și scara τ, introdusă de Thiers în 1958, definită prin relația

$$\tau = 10 - \delta,$$

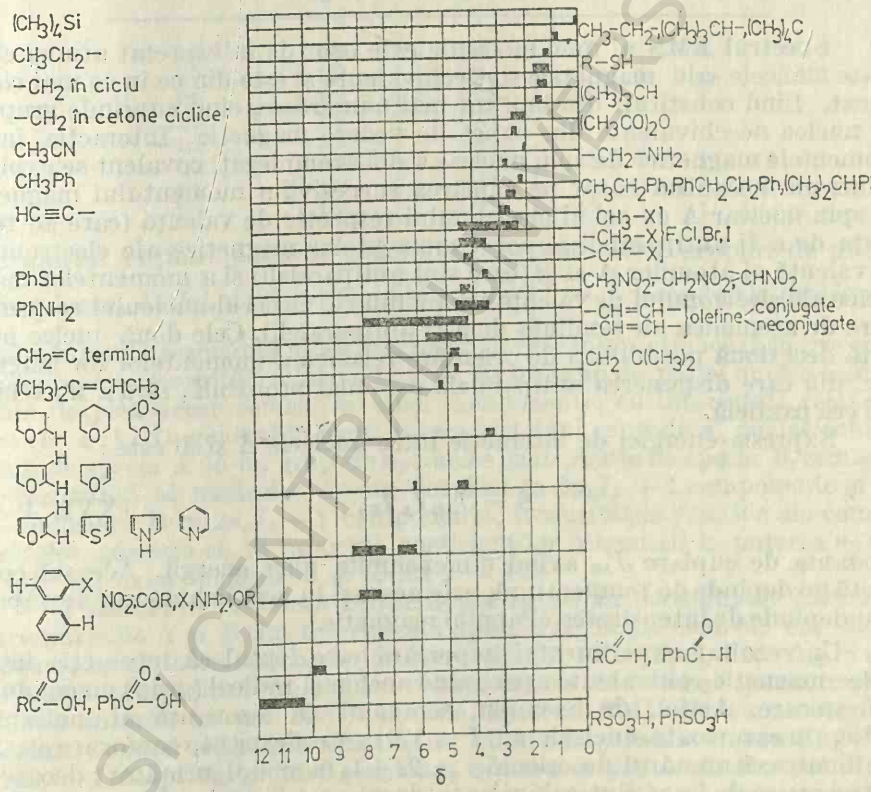
în care linia substanței de referință, tetrametilsilanul, este fixată arbitrar la valoarea 10; τ scade cu micșorarea ecranării și poate avea și valori negative.

Ca substanță de referință se folosește mult în spectrometria RMN tetrametilsilanul (TMS): $Si(CH_3)_4$ al cărui spectru constă dintr-un singur

maxim pronunțat, aflat la o valoare a cîmpului magnetic mai mare decît aproape a tuturor protonilor din compușii organici.

Alți compuși utilizați ca substanțe standard sînt: 2,2-dimetil-2-silapentan-5-sulfonatul de sodiu: $(H_3C)_3SiCH_2CH_2CH_2SO_3Na$, ciclohexanul, benzenul, dioxanul, acetona, acetonitrilul, apa etc. Pentru studiul rezonanței nucleului ^{13}C se utilizează ca standard acidul acetic, sulfura de carbon, carbonatul de potasiu, pentru ^{19}F acidul trifluoracetic, tetrafluormetanul, hexafluorbenzenul, pentru ^{31}P acidul fosforic, trioxidul de fosfor etc. În tabloul XVI—1 sînt reprezentate deplasările chimice ale protonilor în cîteva funcțiuni din compușii organici. Asemenea valori sînt tabelate [1]) și însoțite uneori de ample comentarii [2]) care sînt utile în interpretarea spectrelor RMN.

TABLOUL XVI—1 [3])



În general deplasările chimice sînt caracteristice grupelor funcționale și înconjurării intramoleculare, cu rare cazuri de suprapunere. Prin

[1]) A se vedea de exemplu: N. S. Bhacca, L. F. Johnson, J. N. Schoolery, NMR Spectra Catalog, nr. 203, 157, Varian Associates, Palo Alto (1962); N. S. Bhacca, D. P. Hollis, L. F. Johnson, E. A. Pier, NMR Spectra Catalog, vol. 2, nr. 383, 441, 481, Varian Associates, Palo Alto (1963).

[2]) A se vedea de exemplu: D. W. Mathieson, op. cit.

[3]) G. M. Barrow, „Physical Chemistry", McGraw—Hill, New York, 1973, p. 339.

interpretarea spectrelor RMN, pe lîngă deplasările chimice, se determină și intensitățile integrale ale liniilor, pentru a se deduce numărul de protoni corespunzători fiecărei funcțiuni (fig. XVI—2). Prin corelarea acestor date cu alte mărimi, cum ar fi greutatea moleculară și studiul fragmentării moleculei obținute în spectrometria de mase, frecvențele caracteristice din spectrele în infraroșu și Raman, date obținute din spectrul electronic etc., se poate preciza structura moleculară.

În cazul moleculelor care conțin alte nuclee magnetice (^{13}C, ^{14}N, ^{19}F etc.) se observă că, în comparație cu protonii, valorile sînt cu cel puțin un ordin de mărime mai mari, corecția pentru diamagnetism, importantă în cazul protonului, devenind neînsemnată.

4. CUPLAREA SPIN-SPIN

Spectrul RMN al unei molecule este ușor de interpretat atunci cînd toate nucleele sale magnetice sînt echivalente și este din ce în ce mai complicat, fiind constituit din linii tot mai numeroase, cînd cuprinde grupuri de nuclee neechivalente din punct de vedere magnetic. Interacția între momentele magnetice de spin nuclear a doi atomi legați covalent se explică printr-un mecanism bazat pe cuplarea succesivă a momentului magnetic de spin nuclear A cu cel al electronului respectiv de valență (care au tendința de a fi antiparaleli), apoi a momentelor magnetice ale electronilor de valență ai atomilor A și B (care sînt antiparaleli) și a momentelor magnetice ale electronului de valență al atomului B cu cel al nucleului respectiv (care de asemenea au tendința de a fi antiparaleli). Cele două nuclee prezintă deci două posibilități de orientare relativă a momentelor lor magnetice, din care dispunerea antiparalelă este mai probabilă, fără a fi exclusă nici cea paralelă.

Expresia energiei de interacție între nucleele A și B este:

$$E = J_{AB} \boldsymbol{I}_A \boldsymbol{I}_B, \qquad \text{(XVI, 4—1)}$$

constanta de cuplare J_{AB} avînd dimensiunile unei energii. Această constantă nu depinde de temperatură, este aceeași în fază lichidă sau de vapori și nu depinde de intensitatea cîmpului magnetic.

Un rezultat experimental important este faptul că interacția între nuclee magnetic-echivalente aparținînd aceluiași radical (grup) nu conduce la despicare. Astfel, de exemplu, semnalul de rezonanță al moleculei $^{31}P^{19}F_3$ (în care toate nucleele au $I = 1/2$) este despicat, conform relației care limitează numărul de orientări la $2I+1$, în modul următor: deoarece cei trei atomi de fluor sînt echivalenți, despicarea liniei lor de rezonanță se datorește interacției spin-spin cu nucleul atomului de fosfor, deci se obțin două componente. Semnalul datorat fosforului este despicat în patru componente avînd intensitățile în rapoartele: 1 : 3 : 3 : 1. Explicația se bazează pe faptul că, în condițiile de rezonanță, fiecare nucleu de fluor are nivelele de energie despicate în urma interacției cu momentul magnetic al fosforului conform celor două poziții pe care acesta le are în urma cuantificării în spațiu. Semnalul de rezonanță al nucleului de fosfor este despicat în patru

linii din cauza interacției momentului magnetic al acestuia cu suma componentelor momentelor magnetice ale nucleelor celor trei atomi de fluor. Din tabloul XVI—2 rezultă că celor patru valori posibile ale proiecției rezultante I_z, $+3/2$, $+1/2$, $-1/2$, $-3/2$, le corespund ponderile statistice 1 :3 :3 :1, stările intermediare fiind triplu degenerate. Se explică în acest fel numărul de componente în care este despicat semnalul de rezonanță și intensitatea lor relativă.

TABLOUL XVI—2

Stările de spin ale grupului de trei nuclee echivalente de fluor

Nr. cuantic de spin nuclear al nucleului de fluor			I_z	Ponderea statistică
1	2	3		
1/2	1/2	1/2	3/2	1
1/2	1/2	−1/2		
1/2	−1/2	1/2	1/2	3
−1/2	1/2	1/2		
−1/2	−1/2	1/2		
−1/2	1/2	−1/2	−1/2	3
1/2	−1/2	−1/2		
−1/2	−1/2	−1/2	−3/2	1

Rezultatul obținut poate fi generalizat la cazul altor grupuri de nuclee echivalente. Astfel, două nuclee echivalente $\left(I_z = \frac{1}{2}\right)$ conduc la despicarea semnalului de rezonanță al altui nucleu cu care interacționează în trei componente, cu intensități relative 1 : 2 : 1, iar un grup de patru nuclee echivalente despică acest semnal în cinci componente, cu intensități relative: 1 :4 : 6 : 4 :1. În general în urma interacției unui grup de n_A nuclee echivalente de specia A cu un grup de n_B nuclee echivalente de specia B, semnalul de rezonanță al nucleelor A este despicat în $2n_BI_B + 1$ componente și cel al nucleelor B în $2n_AI_A + 1$ componente, intensitățile relative ale componentelor găsindu-se în raportul coeficienților binomiali la puterea n_B respectiv n_A, dacă nucleele A și B au $I = 1/2$.

O asemenea descriere a interacției spin-spin corespunde cazului în care nucleele A și B sînt diferite sau aparțin aceluiași element dar deplasarea chimică între semnalele lor de rezonanță este mare, deci $\Delta_{AB} > J_{AB}$. În cazul interacției între nuclee neechivalente de aceeași specie, regulile expuse anterior nu mai sînt aplicabile, spectrul RMN fiind mai complicat în cazul în care deplasările chimice au valori comparabile cu constantele de cuplare. Interpretarea unui asemenea spectru se poate efectua ținînd seama că deplasările chimice depind de cîmpul magnetic pe cînd constantele de cuplare sînt independente de acesta, astfel că schimbînd raportul dintre deplasarea chimică și constanta de cuplare se pot face atribuirile corespunzătoare diferitelor linii observate.

Rezultă din cele expuse că spectrele RMN se pot clasifica în două mari grupe, după cum deplasările chimice sînt mari sau mici în raport cu constantele de cuplare. Se notează cu A, B, C, . . ., nucleele neechivalente ale aceluiași element, ale căror deplasări chimice relative sînt de același

ordin de mărime cu constantele de cuplare respective. Se notează cu X, Y, Z..... nucleele (ale aceluiași element sau ale altor elemente) ale căror semnale de rezonanță sînt separate evident de cele ale nucleelor din prima serie. Prin indice se notează numărul de nuclee echivalente din punct de vedere magnetic. Astfel, molecula PF_3 constituie cazul AX_3 iar spectrul protonilor din molecula $CHCl_2CH_2Cl$ cazul AX_2.

Calculul coeficienților de cuplare spin nuclear-spin nuclear s-a efectuat (Ramsey și Purcell, 1952) urmărind interacțiile momentelor magnetice nucleare cu cele electronice (orbitale și de spin), în acord cu mecanismul interacției dintre nuclee prin intermediul electronilor, descris mai înainte. Pentru o moleculă avînd p nuclee și i electroni operatorul hamiltonian al interacției mărimilor magnetice este (m_B = magnetonul lui Bohr):

$$H = g\, m_B\, m_N \sum_{ip} g_{Np} \left[\left\{ \frac{(l_i - s_i)\, I_p}{r_{ip}^3} + \frac{3\,(r_{ip}\, s_i)\,(r_{ip}\, I_p)}{r_{ip}^5} \right\} + \frac{8\pi}{3}\, \delta(r_{ip})\, s_i\, I_p \right] +$$

$$+ 2\, \frac{e}{c\,\frac{h}{2\pi}}\, m_B\, m_N^2 \sum_{i,\, p>q} g_{Np}\, g_{Nq} \left\{ \frac{(I_p \cdot I_q)\,(r_{ip} \cdot r_{iq}) - (I_p \cdot r_{iq})\,(I_q \cdot r_{ip})}{r_{ip}^3\, r_{iq}^3} \right\}, \qquad \text{(XVI, 4—2)}$$

în care primii doi termeni reprezintă interacția dipolară, cel de al treilea este termenul de contact (Fermi), iar ultimii doi termeni reprezintă interacția momentului magnetic orbital al electronului cu momentul magnetic de spin nuclear, interacțiile fiind însumate pentru întreaga moleculă.

Notînd cu Ψ_0 funcția de undă a stării fundamentale a moleculei diamagnetice, se calculează elementul de matrice:

$$H_{00} = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle.$$

Operatorul hamiltonian experimental reprezentînd interacția nucleu-nucleu este scris ca:

$$H = \sum_{p,q} J_{pq}\, I_p \cdot I_q .$$

Determinarea expresiei coeficientului de cuplare J_{pq} se face stabilind expresia care înmulțește produsul $I_p \cdot I_q$ în elementul de matrice de mai sus. Valoarea medie a coeficientului de cuplare J pentru o pereche dată de nuclee se obține:

$$J_{pq}^0 = \frac{4}{3}\, \frac{e}{c\,\frac{h}{2\pi}}\, m_B\, m_N^2\, g_{Np}\, g_{Nq} \left\langle \Psi_0 \left| \sum_i \frac{r_{ip} \cdot r_{iq}}{r_{ip}^3\, r_{iq}^3} \right| \Psi_0 \right\rangle .$$

O etapă ulterioară de calcul o constituie evaluarea matricelor în care intervin funcții de undă ale unor stări excitate. Presupunînd că Ψ_n reprezintă funcția de undă a unei asemenea stări, se calculează elementele de matrice:

$$H_{n0} = \langle \Psi_n | H | \Psi_0 \rangle .$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și se utilizează metoda perturbațiilor pentru a determina valoarea proprie a operatorului hamiltonian ($n \neq 0$):

$$E = E_0 + H_{00} + \sum_n \frac{H_{0n} H_{n0}}{E_0 - E_n}.$$

Termenul perturbației de ordinul doi contribuie la valoarea coeficientului de cuplare. Dezvoltînd acest termen se observă că numai produsele:

$$\langle \Psi_0 | H_{1a} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | H_{1a} | \Psi_0 \rangle,$$

$$\langle \Psi_0 | H_{2a} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | H_{2a} | \Psi_0 \rangle$$

intervin în expresia coeficientului $J_{p,q}$ și termenul care înmulțește produsul $\boldsymbol{I}_p \cdot \boldsymbol{I}_q$ apare ca sumă a doi termeni:

$$J_{pq}^{1a} = \frac{2}{3} g^2 m_B^2 m_N^2 g_{Np} g_{Nq} \sum_n \frac{H_{0n}^{1a} H_{n0}^{1a}}{E_0 - E_n}$$

$$J_{pq}^{2a} = \frac{128}{27} \pi^2 g_N^2 m_B^2 m_N^2 g_{Np} g_{Nq} \sum_n \frac{H_{0n}^{2a} H_{n0}^{2a}}{E_0 - E_n}$$

în care s-a notat:

$$H_{0n}^{1a} = \left\langle \Psi_0 \middle| \sum_i \left\{ \frac{(\boldsymbol{l}_i - \boldsymbol{s}_i)}{r_{ip}^3} + \frac{3(\boldsymbol{r}_{ip} \cdot \boldsymbol{s}_i)\, \boldsymbol{r}_{ip}}{r_{ip}^5} \right\} \middle| \Psi_n \right\rangle,$$

$$H_{n0}^{1a} = \left\langle \Psi_n \middle| \sum_j \left\{ \frac{(\boldsymbol{l}_j - \boldsymbol{s}_j)}{r_{jq}^3} + \frac{3(\boldsymbol{r}_{jq} \cdot \boldsymbol{s}_j)\, \boldsymbol{r}_{jq}}{r_{jq}^5} \right\} \middle| \Psi_0 \right\rangle,$$

$$H_{0n}^{2a} = \langle \Psi_0 | \sum_i \delta(\boldsymbol{r}_{ip})\, \boldsymbol{s}_i | \Psi_n \rangle,$$

$$H_{n0}^{2a} = \langle \Psi_n | \sum_j \delta(\boldsymbol{r}_{jq})\, \boldsymbol{s}_j | \Psi_0 \rangle.$$

Însumînd diferitele contribuții se obține expresia coeficientului J_{pq} ca fiind:

$$J_{pq} = J_{pq}^0 + J_{pq}^{1a} + J_{pq}^{2a},$$

în care, odată cu creșterea sarcinii nucleare, contribuția cea mai importantă pentru atomii legați direct rezultă din interacția de contact, care va fi urmărită în cele ce urmează.

Funcția de undă Ψ_0 care descrie starea fundamentală a unei molecule diamagnetice se referă la o stare singlet. În elementele de matrice care se înmulțesc în perturbația de ordinul doi urmează deci ca funcția stării ex-

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

citate Ψ_n să corespundă unei stări triplet pentru ca elementele de matrice să nu se anuleze.

Notînd cu ψ orbitala moleculară care cuprinde coordonata de spin electronic, funcția de undă a stării fundamentale se poate scrie:

$$\Psi_0 = \psi_1(\alpha)\,\psi_1(\beta)\ldots\psi_N(\alpha)\,\psi_N(\beta),$$

iar expresia orbitalei moleculare se constituie din combinația liniară de orbitale atomice:

$$\psi_i = \sum_s C_{si}\,\Phi_s .$$

Introducînd aceste expresii în relația termenului corespunzător interacției de contact se obține expresia contribuției acestuia la coeficientul de cuplare între cele două nuclee p și q:

$$J_{pq}^{2a} = \frac{128}{27}\pi^2 g^2 m_B^2 m_N^2 g_{Np}\,g_{Nq} \sum_{i}^{\substack{\text{orb.}\\ \text{oc.}}} \sum_{j}^{\substack{\text{orb.}\\ \text{neoc.}}} \left(\frac{1}{E_i - E_j}\right) \sum_{rstu} C_{is}C_{jr}C_{ju}C_{it} \times$$

$$\times \langle \Phi_s \mid \delta(\boldsymbol{r}_p) \mid \Phi_r \rangle \langle \Phi_u \mid \delta(\boldsymbol{r}_q) \mid \Phi_t \rangle .$$

Integralele cele mai importante din această expresie sînt cele în care orbitalele atomice de tip s Φ_s și Φ_r sînt centrate la atomul p și Φ_u și Φ_t la atomul q:

$$J_{pq}^{2a} = \frac{32}{27}\pi^2 g^2 m_B^2 m_N^2 g_{Np}\,g_{Nq} \langle s_p \mid \delta(\boldsymbol{r}_p) \mid s_p \rangle \langle s_q \mid \delta(\boldsymbol{r}_q) \mid s_q \rangle \Pi_{r,u},$$

în care

$$\Pi_{r,u} = 4 \sum_{i}^{\substack{\text{ord.}\\ \text{oc.}}} \sum_{j}^{\substack{\text{orb.}\\ \text{neoc}}} \left(\frac{1}{E_i - E_j}\right) C_{ir}\,C_{iu}\,C_{jr}\,C_{ju}$$

reprezintă polarizabilitatea mutuală a orbitalelor Φ_r și Φ_u referitoare în cazul de mai sus la orbitale atomice s. Expresia coeficientului de cuplare J_{pq}^{2a} poate fi scrisă și

$$J_{pq}^{2a} = \frac{128}{27}\pi^2 g^2 m_B^2 m_N^2 g_{Np} g_{Nq} \langle s_p \mid \delta(\boldsymbol{r}_p) \mid s_p \rangle \langle s_q \mid \delta(\boldsymbol{r}_q) \mid s_q \rangle \times \Delta E^{-1} (p_{spsq})^2,$$

în care ΔE reprezintă energia de excitare medie, introdusă în locul diferenței de energie: $E_i - E_j$, iar p_{spsq} este legat de coeficientul P_{pq}, ordinul de legătură între atomii p și q. Integralele de tipul $\langle s_p \mid \delta(\boldsymbol{r}_p) \mid s_p \rangle$ conduc la expresia:

$$\langle ns \mid \delta(\boldsymbol{r}) \mid ns \rangle = \frac{Z^3}{\pi n^3 a^3},$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

în care a reprezintă raza atomului de hidrogen după Bohr. Pentru orbitala $1s$ elementul de matrice este 0,318 a^{-3}. Deoarece calculul orbitalelor moleculare ale moleculei de hidrogen a arătat că în moleculă orbitala $1s$ este mult mai contractată decît în atomul liber, se corectează calculul de mai sus alegînd o valoare mai mare pentru sarcina Z, anume $Z = 1,2$, în care caz elementul de matrice devine 0,550 a^{-3}. Acest element de matrice s-a calculat folosind și funcții radiale Hartree-Fock pentru orbitalele atomice s corespunzătoare.

Calcule numerice efectuate în diferite cazuri au arătat că metoda expusă mai sus conduce la rezultate în acord satisfăcător cu datele experimentale. Astfel în cazul a doi protoni plasați lîngă doi atomi de carbon adiacenți se obține o valoare apropiată de 11 Hz, corespunzătoare experienței.

5. FORMULAREA CUANTICĂ A STĂRILOR DE SPIN NUCLEAR ȘI TRANZIȚIILOR

Introducerea funcției de undă pentru spinul nuclear se face în cadrul formalismului matricelor lui Pauli și prezintă numeroase analogii cu problema momentului unghiular și magnetic de spin electronic[1]). În cazul unui nucleu izolat de interacțiile cu alte nuclee și electroni, avînd numărul cuantic de spin nuclear I, orientarea cuantificată a momentului nuclear în raport cu direcția cîmpului magnetic exterior $\boldsymbol{H}$ conduce la $2I + 1$ valori ale numărului cuantic M_I, respectiv $-I \leqslant M_I \leqslant I$. Considerînd funcția ket $|M_I\rangle$ și operatorul I_Z corespunzînd proiecției momentului unghiular pe axa OZ, rezultă:

$$\mathrm{I}_Z |M_I\rangle = M_I |M_I\rangle.$$

Hamiltonianul $\mathrm{H}^{(0)}$ al interacției cîmpului magnetic $\boldsymbol{H}$ cu momentul magnetic nuclear $\boldsymbol{\mu}_N = g_N m_N \boldsymbol{I}$ rezultă din expresia energiei potențiale ca produs scalar negativ al cîmpului $\boldsymbol{H}$ cu momentul $\boldsymbol{\mu}_N$:

$$\mathrm{H}^{(0)} = -g_N m_N \mathbf{H} \cdot \mathbf{I} = -g_N m_N (H_X \mathrm{I}_X + H_Y \mathrm{I}_Y + H_Z \mathrm{I}_Z). \quad \text{(XVI, 5—1)}$$

Fie cîmpul magnetic orientat în direcția OZ; se obține:

$$\mathrm{H}^{(0)} = -g_N m_N H \mathrm{I}_Z.$$

În acest caz este valabilă relația:

$$\mathrm{H} |M_I\rangle = -g_N m_N H \mathrm{I}_Z |M_I\rangle = -g_N m_N H M_I |M_I\rangle.$$

Interacțiile la care nucleul considerat este partener sînt cele cu electronii înconjurători și cu celelalte nuclee magnetice din moleculă. Efectul electronilor care înconjură nucleul constituie o ecranare a acestuia, defi-

[1]) Vol. I, 1, cap. VIII și XX.

nită cu ajutorul constantei de ecranare medie σ. Aceasta face ca valoarea cîmpului magnetic efectiv aplicat nucleului să devină (XVI, 2—1):

$$H_{ef.} = (1 - \sigma) H.$$

Energia interacției cu alt nucleu din moleculă este proporțională cu produsul scalar al momentelor de spin nuclear, astfel că hamiltonianul interacției spin-spin $H^{(1)}$ are expresia:

$$H^{(1)} = J I_A I_B,$$

J fiind constanta de cuplare. Utilizînd operatorii de ridicare și coborîre, expresia operatorului de interacție spin-spin devine [1]):

$$H^{(1)} = J \left\{ I_Z^A I_Z^B + \frac{1}{2} (I_+^A I_-^B + I_-^A I_+^B) \right\}. \qquad \text{(XVI, 5—2)}$$

Prin însumare, presupunînd că rotația moleculelor este suficient de rapidă pentru a neglija interacția dipol-dipol, se obține expresia hamiltonianului de spin:

$$H = - g_N^A m_N H I_Z^A - g_N^B m_N H I_Z^B +$$

$$+ J \left\{ I_Z^A I_Z^B + \frac{1}{2} (I_+^A I_-^B + I_+^B I_-^A) \right\}, \qquad \text{(XVI, 5—3)}$$

care se generalizează pentru o moleculă cu i nuclee:

$$H = - \sum_i g_N^i m_N (1 - \sigma_i) H \cdot I_i + \sum_{i<j} J_{ij} I_i \cdot I_j. \qquad \text{(XVI, 5—4)}$$

Frecvent se utilizează și expresia hamiltonianului de spin modificată pentru a exprima energia în Hz. Introducînd raportul γ giro-magnetic se ajunge la expresia:

$$H = - \frac{1}{2\pi} \sum_i \gamma_i (1 - \sigma_i) H \cdot I_i + \sum_{i<j} J_{ij} I_i \cdot I_j,$$

constanta de cuplare J fiind exprimată în acest caz tot în Hz.

Funcția proprie hamiltonianului se obține cu ajutorul funcțiilor de bază, definite ca produs al funcțiilor de undă de spin nuclear. La o moleculă avînd nuclee magnetice cu $I_Z = \pm 1/2$ respectiv funcție α sau β, funcția de bază este produsul:

$$\psi_n = \alpha(1)\, \alpha(2)\, \beta(3) \ldots \alpha(p), \qquad \text{(XVI, 5—5)}$$

---

[1]) În care $I_\pm^k = I_x^k \pm i I_y^k$.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care n este introdus pentru a specifica această funcție. În cazul unei molecule cu p nuclee magnetice se pot formula 2^p asemenea funcții, mutual ortogonale. În prezența cîmpului magnetic exterior dar în absența interacției spin-spin, fiecare ψ_n corespunde unei funcții de undă a unei stări staționare posibile. Interacția spin-spin poate provoca combinarea unor funcții ψ, amestecarea lor, astfel că dacă $H^{(0)}$ are numai elemente diagonale de matrice în raport cu funcțiile ψ, $H^{(1)}$ poate avea și elemente nediagonale.

Funcția de undă Φ_r se obține astfel ca o combinație liniară a funcțiilor ψ_n:

$$\Phi_r = \sum_n C_{rn}\psi_n.$$

Rezolvarea problemei de valori proprii presupune găsirea rădăcinilor ecuației seculare, pentru a se afla valorile proprii ale energiei:

$$|H_{mn} - E\delta_{mn}| = 0,$$

în care H_{mn} este elementul de matrice:

$$H_{mn} = \langle\psi_m|\mathrm{H}|\psi_n\rangle,$$

iar δ_{mn} este simbolul lui Kronecker ($\delta_{mn} = 0$ dacă $m \neq n$ și are valoare unitate dacă $m = n$). Se calculează cei n coeficienți C_{rn} corespunzători fiecărei energii și se normalizează la unitate funcția de undă obținută în fiecare caz.

Tranzițiile între nivelele de energie pot fi observate în spectrul RMN datorită faptului că stările respective sînt cuplate de cîmpul de radiații electromagnetice de frecvență ν Considerînd cîmpul magnetic alternativ al radiației perpendicular pe direcția cîmpului magnetic exterior, hamiltonianul interacției cu molecula se scrie [1]):

$$\mathrm{H}^{(2)} = -g_N m_N \boldsymbol{H}'(\mathrm{I}_x \cos 2\pi\nu t - \mathrm{I}_y \sin 2\pi\nu t).$$

Dacă interacția se introduce în calcul ca o perturbație, radiația electromagnetică va cupla starea $|M_I\rangle$ cu stările $|M_I + 1\rangle$ și $|M_I - 1\rangle$ iar probabilitatea de tranziție între stările ψ_m și ψ_n este proporțională cu elementul de matrice:

$$|\langle\psi_m|\,\mathrm{I}_x|\,\psi_n\rangle|^2.$$

În cazul mai multor nuclee magnetice ale unei molecule, probabilitatea de tranziție este proporțională cu expresia:

$$|\langle\psi_m|\sum_i g_N^i \mathrm{I}_x^i|\,\psi_n\rangle|^2,$$

---

1) R. M. Golding, „Applied Wave Mechanics", p. 327.

iar în cazul nucleelor identice cu expresia :

$$|\langle\psi_m|\sum_i I_X^i|\psi_n\rangle|^2.$$

Calculul spectrului RMN se efectuează utilizînd expresia hamiltonianului de spin și parcurgînd următoarele etape :

— Se stabilește un ansamblu complet de funcții simetrice de bază constituite din combinația liniară a funcțiilor de undă ψ_n obținute ca produse a funcțiilor de undă de spin nuclear. La nucleele cu $I_z = \pm 1/2$ funcția :

$$\psi_n = \alpha\alpha\beta \ldots$$

este notată prin :

$$|\psi_n\rangle = |++-\ldots\rangle.$$

— Se calculează elementele diagonale ale matricei hamiltonianului $H^{(0)}$ de interacție a momentelor magnetice nucleare cu cîmpul magnetic H :

$$H^0_{mm} = \langle\psi_m|H^{(0)}|\psi_m\rangle = \frac{1}{2\pi}\sum_i \gamma_i H(1-\sigma_i)\,[I_Z(i)]_m,$$

în care σ_i reprezintă constanta de ecranare a nucleului i iar $[I_z(i)]_m$ are valoarea $+1/2$ sau $-1/2$ după cum funcția de undă de spin nuclear este α sau β. Elementele nediagonale de matrice sînt nule.

— Se calculează elementele matricei hamiltonianului de cuplare spin-spin $H^{(1)}$:

$$H^{(1)}_{mm} = \langle\psi_m|H^{(1)}|\psi_m\rangle = \frac{1}{4}\sum_{i<j} J_{ij}T_{ij},$$

$$H^{(1)}_{mn} = \langle\psi_m|H^{(1)}|\psi_n\rangle = \frac{1}{2}UJ_{ij},$$

în care $T_{ij} = 1$ dacă momentele de spin sînt paralele și -1 dacă sînt antiparalele, iar $U = 1$ dacă ψ_m diferă de ψ_n printr-o permutare unică și $U = 0$ în toate celelalte cazuri.

— Ecuația seculară stabilită cu ajutorul termenilor $H^{(0)}_{mm}$, $H^{(1)}_{mm}$ și $H^{(1)}_{mn}$ se poate rezolva mai simplu dacă se ține seama că unii termeni sînt nuli datorită faptului că în compunerea lor participă funcții cu valori diferite ale proiecției momentului magnetic rezultant de spin nuclear pe direcția cîmpului magnetic. De asemenea sînt nuli, la moleculele care prezintă elemente de simetrie, termenii în compunerea cărora participă funcții aparținînd la reprezentări ireductibile diferite ale grupului punctual respectiv. Existența în moleculă a nucleelor magnetice ale unor elemente diferite face posibilă simplificarea ulterioară datorită faptului că termenii $H^{(1)}_{mn}$ între funcții ale atomilor diferitelor elemente care diferă în componentele rezultante ale spinului sînt de asemenea nule. Un caz similar îl

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

constituie nucleele unui element dat care însă diferă între ele prin deplasări chimice mari în raport cu constantele de cuplare spin-spin.

— Prin rezolvarea problemei de valori proprii se obțin energiile și funcțiile proprii corespunzătoare.

— Se aleg tranzițiile care respectă, la cîmpuri de radiofrecvență suficient de mici, regula de selecție :

$$\Delta M = \pm 1.$$

La moleculele care prezintă elemente de simetrie se rețin numai tranzițiile între funcții care aparțin la aceeași reprezentare ireductibilă, iar în cazul moleculelor care au nuclee ale unor elemente diferite sau ale aceluiași element dar caracterizate prin deplasări chimice mari în comparație cu valorile constantelor de cuplare spin-spin, se aplică regula de selecție :

$$\Delta M \text{ (corespunzător fiecărui grup de nuclee)} = \pm 1.$$

— Se calculează intensitățile relative ale tranzițiilor permise.

Analiza spectrelor RMN simple de ordinul întîi (în cazul cînd deplasările chimice sînt considerabil mai mari decît efectele cuplajului spin-spin și acesta cuprinde grupuri de nuclee echivalente din punct de vedere magnetic) se efectuează fără dificultăți ținînd seama de valorile deplasărilor chimice obținute din spectru și de faptul că un nucleu cuplat cu un grup de n nuclee cu număr cuantic de spin nuclear I, prezintă o despicare în $2nI + 1$ linii, iar intensitățile relative ale liniilor reprezintă numărul de moduri în care se poate constitui fiecare stare de spin. Cele $2nI+1$ linii apar în spectru egal distanțate, frecvența de separare (respectiv valoarea de cîmp magnetic) între linii adiacente dă valoarea constantei de cuplare J (nu însă și semnul ei în analiza de ordinul întîi). Cuplarea între nucleele magnetic echivalente care fac parte dintr-un ansamblu nu afectează spectrul. Dacă este necesar, în interpretarea spectrelor RMN se aplică repetitiv analiza de ordinul întîi, considerînd de obicei la început cuplarea cea mai mare.

Valorile constantelor de cuplare de spin proton-proton, observate în diferite cazuri, sînt tabelate (vezi de exemplu [1]). Valoarea constantelor de cuplare proton-proton prin intermediul legăturii simple se micșorează mult cu distanța (în general ${}^4J < 0{,}5$ și adesea este neobservabil) [2]). Cuplajul are caracter stereospecific [3]) și este mai puternic cînd se efectuează prin legături multiple și sisteme aromatice [4]) (în general constanta de cuplare are valorile în *orto* ${}^3J \simeq 5 - 8$Hz, în *meta* ${}^4J \simeq 1-3$ Hz, în *para* ${}^5J \lesssim 0{,}5$). El este puternic modificat de prezența heteroatomilor, depinde de starea de hibridizare a atomilor de carbon, de electronegativitatea substituenților și de unele detalii de structură moleculară ; astfel, în funcție de unghiul diedru Φ, valoarea constantei de cuplare ${}^3J$ este dată de relația lui Kar-

---

[1]) D. M. Graham, C. E. Holloway, *Can.J.Chem.*, 41, 2114 (1963).

[2]) În cazul $CH_3^ACH_2^BOH^C$: $J^{AB} = 7{,}2$; $J^{BC} = 4{,}8$; $J^{AC} = 0$.

[3]) În cazul C_2H_4O : $J_{cis} = 4{,}45$; $J_{trans} = 3{,}1$ iar în cazul C_2H_4 : $J_{cis} = 11{,}5$; $J_{trans} = 19$; $J_{gem} = 2{,}2$.

[4]) La *orto*-dimetoxibenzen, notînd protonii legați de ciclul aromatic cu H^A, H^B, $H^{B'}$, H^A s-a obținut : $J^{AB} = 7{,}98$; $J^{BB'} = 7{,}53$; $J^{AB'} = 1{,}45$; $J^{AA'} = 0{,}4$.
(Toate valorile sînt date în Hz).

plus : ${}^3J = A + B\cos\Phi + C\cos 2\Phi$, în care A, B, C sînt constante. La protonii geminali valoarea ${}^2J$ depinde puternic de natura substituenților iar valoarea mare a constantei ${}^1J$ în ${}^{13}C—H$ provoacă apariția sateliților datorită prezenței izotopului ${}^{13}C$ (în abundență naturală de 1,1%).

6. SPECTRUL RMN AL SISTEMULUI FORMAT DIN DOUĂ NUCLEE

Fie sistemul format din două nuclee echivalente (cazul A_2); vom considera cazul a doi protoni cărora le corespund funcțiile de undă (în paranteză se notează starea respectivă) :

$f_1 = |++\rangle$ avînd componenta rezultantă pe axa OZ $M = 1(S_1)$,

$f_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[|+-\rangle + |-+\rangle]$ avînd $M = 0(S_0)$,

$f_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}[|+-\rangle - |-+\rangle]$ avînd $M = 0(A_0)$,

$f_4 = |--\rangle$ avînd $M = -1$ (S_{-1}).

Conform regulilor de selecție sînt permise tranzițiile : $f_2 \to f_1$, $f_4 \to f_2$. Energiile corespunzătoare stărilor respective, calculate utilizînd expresia hamiltonianului de spin, sînt :

$$\varepsilon_1 = (\gamma H/2\pi) + 1/4\, J,$$
$$\varepsilon_2 = 1/4\, J,$$
$$\varepsilon_4 = -(\gamma H/2\pi) + 1/4\, J,$$

astfel încît celor două tranziții le corespunde aceeași diferență de energie :

$$\Delta\varepsilon = \gamma H/2\pi, \qquad \text{(XVI, 6—1)}$$

independent de constanta de cuplare J. Spectrul RMN constă deci dintr-o singură linie iar rezultatul poate fi generalizat, un ansamblu de nuclee echivalente prezentînd un spectru format dintr-o singură linie, indiferent de constanta de cuplare dintre nuclee.

Dacă cei doi protoni nu sînt echivalenți și sînt izolați de efectele celorlalte nuclee magnetice din moleculă, se descrie sistemul prin simbolul AB. Efectele deplasării chimice și ale cuplării spin-spin intervin în spectru în funcție de raportul mărimilor respective. Astfel, într-un caz extrem (AX), dacă deplasarea chimică este relativ mare față de cuplarea spin-spin, spectrul conține două perechi de linii cu aceeași intensitate, separate fiecare pereche prin J. Dacă însă, în celălalt caz (A_2), deplasarea chimică este identică, se ajunge la situația unei perechi de nuclee echivalente și spectrul este format dintr-o singură linie. În cazul intermediar (AB) care va fi analizat în cele ce urmează, spectrul este format din patru linii cu intensități diferite în cadrul fiecărui dublet.

BCU CENTRAL UNIVERSITARĂ LIBRARY

Se notează cu σ_A și σ_B constantele de ecranare ale celor două nuclee, cîmpul local avînd expresia:

$$H_A = H_0(1 - \sigma_A),$$
$$H_B = H_0(1 - \sigma_B),$$

astfel încît deplasarea chimică relativă este reprezentată de diferența $\sigma_A - \sigma_B$ (pozitivă sau negativă). Funcțiile de undă și valorile corespunzătoare M sînt următoarele:

$$\psi_1 = |++\rangle, \quad M_1 = 1; \qquad \psi_2 = |+-\rangle, \quad M_2 = 0;$$
$$\psi_3 = |-+\rangle, \quad M_3 = 0; \qquad \psi_4 = |--\rangle, \quad M_4 = -1.$$

Calculul elementelor de matrice este ușor de efectuat. Pentru primul element al matricei hamiltonianului se obține, considerînd că $g_N^A = g_N^B = g_N$:

$$\langle\psi_1|H|\psi_1\rangle = \langle++| - g_N m_N\{(1-\sigma_A)\, I_Z^A + (1-\sigma_B)\, I_Z^B\}\, H + J I_Z^A I_Z^B +$$
$$+ \frac{J}{2}\{I_+^A I_-^B + I_-^A I_+^B\}|++\rangle = -\frac{1}{2} g_N m_N(1 - \sigma_A)H -$$
$$-\frac{1}{2} g_N m_N(1 - \sigma_B)H + \frac{1}{4} J.$$

Celelalte elemente diagonale au expresii similare, diferind numai prin semnul primilor doi termeni. Calculele elementelor nediagonale ale matricei conduc fie la valori nule (atunci cînd M_j și M_i au valori diferite, fie la valoarea $1/4\ J$ (în cazul în care M_i și M_j au aceeași valoare).

Se obține în acest fel matricea hamiltonianului:

	$\|++\rangle$	$\|+-\rangle$	$\|-+\rangle$	$\|--\rangle$
$\langle++\|$	$-a-b+J/4$	0	0	0
$\langle+-\|$	0	$-a+b-J/4$	$J/2$	0
$\langle-+\|$	0	$J/2$	$a-b-J/4$	0
$\langle--\|$	0	0	0	$a+b+J/4$

,

în care s-au notat:

$$a = \frac{1}{2} g_N m_N(1 - \sigma_A)\, H,$$
$$b = \frac{1}{2} g_N m_N(1 - \sigma_B)\, H.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Valorile proprii și funcțiile proprii se obțin direct pentru primul și ultimul termen :

$$E_1 = -a - b + 1/4\ J \qquad \psi_1 = |++\rangle,$$
$$E_4 = a + b + 1/4\ J \qquad \psi_4 = |--\rangle.$$

Notînd $\sigma_A - \sigma_B = \delta$, se obțin celelalte două valori și funcții proprii :

$$E_2 = -\frac{J}{4} + \frac{1}{2}\{J^2 + (g_N m_N H\delta)^2\}^{1/2} \qquad \psi_2 = \cos\vartheta|+-\rangle + \sin\vartheta|-+\rangle,$$

$$E_3 = -\frac{J}{4} - \frac{1}{2}\{J^2 + (g_N m_N H\delta)^2\}^{1/2} \qquad \psi_3 = \sin\vartheta|+-\rangle - \cos\vartheta|-+\rangle,$$

în care s-a utilizat notația :

$$\cos^2\vartheta = \frac{1}{2} + \frac{g_N m_N H\delta}{2}\{(g_N m_N H\delta)^2 + J^2\}^{-1/2},$$

$$\sin^2\vartheta = \frac{1}{2} - \frac{g_N m_N H\delta}{2}\{(g_N m_N H\delta)^2 + J^2\}^{-1/2}.$$

Conform regulii de selecție $\Delta M = \pm 1$, numai patru tranziții sînt permise :

$$3 \to 1, \quad 4 \to 2, \quad 2 \to 1, \quad 4 \to 3$$

Calculul probabilității de tranziție P_{ij} între stările i și j arată că aceasta este proporțională cu elementul de matrice :

$$P_{ij} \sim |\langle \psi_i | I_x | \psi_j \rangle|^2,$$

care pentru sistemul studiat devine :

$$P_{ij} \sim |\langle \psi_i | I_x^A + I_x^B | \psi_j \rangle|^2.$$

De exemplu, în cazul $i = 1$ și $j = 2$, se obține :

$$P_{12} = |\langle \psi_1 | I_x^A + I_x^B | \psi_2 \rangle|^2 = \left\{\frac{\cos\vartheta}{2} + \frac{\sin\vartheta}{2}\right\}^2 = \frac{1}{4}(1 + \sin 2\vartheta).$$

Similar se obține pentru *toate* tranzițiile :

$$P_{13} = \frac{1}{4}(1 - \sin 2\vartheta); \qquad P_{14} = 0; \qquad P_{23} = 0;$$

$$P_{24} = \frac{1}{4}(1 + \sin 2\vartheta); \qquad P_{34} = \frac{1}{4}(1 - \sin 2\vartheta),$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

rezultat conform cu regula de selecție. Dacă se notează :

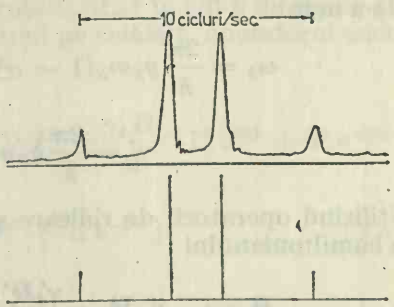
$$\mathcal{A} = g_N m_N H \left(1 - \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right),$$

$$\mathcal{B} = \frac{1}{2}\{J^2 + (g_N m_N H \delta)^2\}^{1/2},$$

expresiile diferențelor de energie corespunzătoare tranzițiilor permise sînt :

$$\begin{aligned} E_3 - E_1 &= \mathcal{A} - \frac{J}{2} - \mathcal{B}, \\ E_4 - E_2 &= \mathcal{A} + \frac{J}{2} - \mathcal{B}, \\ E_2 - E_1 &= \mathcal{A} - \frac{J}{2} + \mathcal{B}, \\ E_4 - E_3 &= \mathcal{A} + \frac{J}{2} + \mathcal{B}. \end{aligned} \qquad \text{(XVI, 6—2)}$$

Spectrul RMN este deci format din patru linii, centrate în raport cu $\mathcal{A}$; cele două linii din interior, egale ca intensitate, sînt mai intense decît cele două linii exterioare, de asemenea egale între ele ca intensitate. Cele două linii interioare au expresia separării între ele : $2\mathcal{B} - J$, care depinde de intensitatea cîmpului magnetic. Separarea dintre o linie exterioară și linia interioară cea mai apropiată reprezintă coeficientul de cuplare J, independent de intensitatea cîmpului magnetic, obținut ca și δ fără a se preciza semnul. Rezultă că un spectru AB, obținut la valori



XVI—3. Spectrul RMN al protonilor din 2-brom-5-clor-tiofen. *a*) experimental ; *b*) reconstruit.

relative mici ale cîmpului magnetic, are tendința de a trece într-un spectru AX la mărirea intensității cîmpului magnetic.

În figura XVI — 3 este prezentat spectrul RMN al 2-brom-5-clor-tiofenului, obținut de Anderson [1]) și reconstrucția spectrului pe baza calcu-

[1]) W. A. Anderson, *Phys.Rev.*, **102**, 151 (1956).

lului efectuat prin metoda expusă mai sus. Rezultatul obținut este satisfăcător dacă se ține seama de faptul că raportul între intensitatea unei linii exterioare și cea a unei linii interioare a fost obținut prin calcul $0{,}22 \pm 0{,}01$ iar valoarea experimentală a raportului este $0{,}195 \pm 0{,}02$.

În apendice XII se prezintă analiza și calculul spectrului RMN al moleculei de naftalină, exemplificîndu-se astfel etapele care se parcurg la interpretarea spectrelor RMN și corelarea rezultatelor cu structura moleculei.

7. DUBLA REZONANȚĂ

În prezentarea condițiilor de rezonanță magnetică nucleară făcută anterior s-a considerat că efectul unui cîmp de radio-frecvență puțin intens are ca rezultat cuplarea diferitelor stări definite în urma interacției momentului magnetic nuclear cu cîmpul magnetic. S-a presupus că funcțiile proprii și valorile proprii ale energiei obținute nu sînt modificate de cîmpul puțin intens de radio-frecvență; dacă însă intensitatea acestuia este mai mare, efectul de perturbație nu mai poate fi neglijat.

Energia unui nucleu A plasat într-un cîmp magnetic $\boldsymbol{H}$, orientat pe direcția OZ, supus acțiunii unui cîmp de microunde perpendicular pe $\boldsymbol{H}$, se compune din termenul energiei de interacție a momentului magnetic nuclear cu cîmpul $\boldsymbol{H}$ și din alt termen reprezentînd energia interacției momentului cu componenta magnetică a cîmpului de microunde de frecvență ν și amplitudine $\boldsymbol{H'}$.

Ținînd seama de orientarea cîmpului magnetic, operatorul energiei este dat de relația:

$$\mathrm{H} = -g_N m_N(1-\sigma^{\mathrm{A}})\,\boldsymbol{H}\,\mathrm{I}_z^{\mathrm{A}} - g_N m_N(1-\sigma^{\mathrm{A}})\,\boldsymbol{H'}[\mathrm{I}_x \cos 2\pi\nu t - \mathrm{I}_y \sin 2\pi\nu t]$$

sau în unități de frecvență:

$$\mathrm{H} = -\omega_A \mathrm{I}_z^{\mathrm{A}} - \gamma'_{\mathrm{A}} \boldsymbol{H'}[\mathrm{I}_x \cos \omega t - \mathrm{I}_y \sin \omega t],$$

în care s-a notat

$$\omega_{\mathrm{A}} = \frac{2\pi}{h} g_N m_N(1-\sigma^{\mathrm{A}})\,H = \gamma_{\mathrm{A}}(1-\sigma^{\mathrm{A}})\,H,$$

$$\gamma' = \frac{2\pi}{h} g_N m_N(1-\sigma^{\mathrm{A}}).$$

Utilizînd operatorii de ridicare și coborîre se obține următoarea expresie a hamiltonianului:

$$\mathrm{H} = -\omega_{\mathrm{A}}\mathrm{I}_z^{\mathrm{A}} - \frac{\gamma'_A \boldsymbol{H'}}{2}[\mathrm{I}_+ e^{i\omega t} + \mathrm{I}_- e^{-i\omega t}]. \qquad (\mathrm{XVI},\ 7-1)$$

Dependența de timp a acestui operator face să fie utilizată ecuația lui Schrödinger care în unități de frecvență are expresia:

$$\mathrm{H}\psi = \mathrm{i}\frac{\partial \psi}{\partial t}.$$

Pentru a readuce problema pe linia soluțiilor cunoscute se urmărește stabilirea unei expresii independente de timp a hamiltonianului, expresie notată cu H'. În acest scop se introduce operatorul U care modifică funcția de undă ψ în altă funcție ψ' :

$$U\psi = \psi',$$

astfel încît ecuația lui Schrödinger devine :

$$H'\psi' = i\dot{\psi}',$$

care după unele transformări [1] capătă forma :

$$H'\psi' = [i\dot{U}U^{-1} + UHU^{-1}]\,\psi',$$

în care $\dot{U} = \frac{\partial U}{\partial t}$. Dacă se consideră că operatorul U are expresia :

$$U = e^{-i\omega I_z t} = \left[1 - i\omega I_z t - \frac{(\omega I_z t)^2}{2} + \dots\right]$$

și se introduc operatorii de ridicare și coborîre I_+ și I_-, se ajunge la expresia operatorului H' independent de timp :

$$H' = -(\omega_A - \omega)\, I_z - \frac{\gamma'_A H'}{2}[I_+ + I_-], \qquad \text{(XVI, 7—2)}$$

astfel încît cîmpul de radio-frecvență perpendicular pe cîmpul magnetic aplicat cuplează stările $|M_I + 1\rangle$ și $|M_I - 1\rangle$ cu starea $|M_I\rangle$ prin intermediul operatorilor I_+ și I_-.

În cazul unui sistem AX de protoni, aflat în cîmp magnetic și în cîmp de radio-frecvență perpendiculare unul pe celălalt, operatorul energiei are, în unități de frecvență, expresia :

$$H = -\omega_A I_z^A - \omega_X I_z^X + 2\pi J \boldsymbol{I}^A \cdot \boldsymbol{I}^B - \frac{\gamma'_A H'}{2}[I_+^A e^{i\omega t} + I_-^A e^{-i\omega t}] -$$

$$- \frac{\gamma'_X H'}{2}[I_+^X e^{i\omega t} + I_-^X e^{-i\omega t}]. \qquad \text{(XVI, 7—3)}$$

Se utilizează aceeași metodă ca mai sus pentru a obține expresia independentă de timp a hamiltonianului. În acest scop se definește operatorul :

$$U = e^{-i\omega(I_z^A + I_z^X)t},$$

---

[1] R. M. Golding, „Applied Wave Mechanics", p. 348—359.

cu ajutorul căruia se obține hamiltonianul :

$$H' = -(\omega_A - \omega)\, I_z^A - (\omega_X - \omega)\, I_z^X + 2\pi J\, \boldsymbol{I}^A \cdot \boldsymbol{I}^X - \\ - \frac{\gamma'_A \boldsymbol{H}'}{2}(I_+^A + I_-^A) - \frac{\gamma'_X \boldsymbol{H}'}{2}(I_+^X + I_-^X). \qquad (XVI, 7-4)$$

Dat fiind că în sistemul AX se poate considera valabilă relația

$$|\omega_A - \omega_X| > |J|,$$

operatorul H' capătă o expresie mai simplă prin neglijarea elementelor nediagonale de matrice referitoare la J :

$$H' = -(\omega_A - \omega) I_z^A - (\omega_X - \omega) I_z^X + 2\pi J I_z^A I_z^X - \\ - \frac{\gamma'_A \boldsymbol{H}'}{2}(I_+^A + I_-^A) - \frac{\gamma'_X \boldsymbol{H}'}{2}(I_+^X + I_-^X).$$

De asemenea, se va considera cazul în care ω și ω_X au valori apropiate și cînd $|\omega_A - \omega| > \left|\frac{\gamma'_A \boldsymbol{H}'}{2}\right|$, ceea ce permite neglijarea elementelor nediagonale referitoare la operatorul $I_+^A + I_-^A$ și hamiltonianul se reduce la expresia :

$$H' = -(\omega_A - \omega)\, I_z^A - (\omega_X - \omega)\, I_z^X + 2\pi J I_z^A I_z^X - \frac{\gamma'_X \boldsymbol{H}'}{2}(I_+^X + I_-^X).$$

Notînd funcțiile de undă de bază cu $|M_I^A M_I^X\rangle$ se obțin următoarele 4 funcții considerînd $I_A = I_B = 1/2$:

$$\left|\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right\rangle, \quad \left|\frac{1}{2}\,-\frac{1}{2}\right\rangle, \quad \left|-\frac{1}{2}\,,\,\frac{1}{2}\right\rangle, \quad \left|-\frac{1}{2}\,-\frac{1}{2}\right\rangle$$

notate conform convenției făcută anterior :

$$|++\rangle, \quad |+-\rangle, \quad |-+\rangle, \quad |--\rangle$$

Calculul valorilor proprii și funcțiilor proprii conduce în acest caz la următoarele rezultate, obținute prin procedeul indicat anterior :

$$E_1 = -\frac{1}{2}(\omega_A - \omega) + \frac{1}{2} X_- ; \qquad \psi_1 = \cos\vartheta_- |+-\rangle + \sin\vartheta_- |++\rangle$$

$$E_2 = -\frac{1}{2}(\omega_A - \omega) - \frac{1}{2} X_- ; \qquad \psi_2 = \sin\vartheta_- |+-\rangle - \cos\vartheta_- |++\rangle$$

$$E_3 = +\frac{1}{2}(\omega_A - \omega) + \frac{1}{2} X_+ ; \qquad \psi_3 = \cos\vartheta_+ |--\rangle + \sin\vartheta_+ |-+\rangle$$

$$E_4 = +\frac{1}{2}(\omega_A - \omega) - \frac{1}{2} X_+ ; \qquad \psi_4 = \sin\vartheta_+ |--\rangle - \cos\vartheta_+ |-+\rangle$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care s-a notat :

$$X_- = [\{(\omega_X - \omega)_- \pi J\}^2 + (\gamma'_X \boldsymbol{H}')^2]^{1/2}$$

$$X_+ = [\{(\omega_X - \omega)_+ \pi J\}^2 + (\gamma'_X \boldsymbol{H}')^2]^{1/2}$$

$$\operatorname{tg} 2\vartheta_- = -\gamma'_X \boldsymbol{H}' \{(\omega_X - \omega) - \pi J\}^{-1}$$

$$\operatorname{tg} 2\vartheta_+ = -\gamma'_X \boldsymbol{H}' \{(\omega_X - \omega) + \pi J\}^{-1}$$

Rezultă că nivelele de energie depind de frecvență. Pentru a observa tranziții între aceste nivele se utilizează un cîmp foarte slab de microunde de frecvență ω_1, al cărui efect asupra funcțiilor proprii poate fi neglijat. Termenul care se adaugă operatorului energiei datorită acestui cîmp slab are expresia :

$$\delta H = -\frac{\gamma'_A H''}{2}\{I_+^A e^{i\omega_1 t} + I_-^A e^{-i\omega_1 t}\} - \frac{\gamma'_X H''}{2}\{I_+^X e^{i\omega_1 t} + I_-^X e^{-i\omega_1 t}\},$$

în care H'' reprezintă amplitudinea respectivă. Utilizarea operatorului U conduce la un nou termen $\delta H'$:

$$\delta H' = -\frac{1}{2}\gamma'_A H''[I_+^A e^{i(\omega_1-\omega)t} + I_-^A e^{-i(\omega_1-\omega)t}] -$$

$$-\frac{1}{2}\gamma'_X H''[I_+^X e^{i(\omega_1-\omega)t} + I_-^X e^{-i(\omega_1-\omega)t}]$$

și calculul diferențelor de energie și al intensităților de tranziție se face utilizînd relațiile :

$$\Delta E = E_i - E_j = \omega_1 - \omega,$$

$$|\langle \psi_i | I_x^A + I_x^X | \psi_j \rangle|^2.$$

Ca și în alte cazuri se consideră separat tranziția interesînd protonul A și apoi cea interesînd protonul X și se calculează probabilitățile de tranziție ca fiind proporționale cu $|\langle \psi_i | I_x^A | \psi_j \rangle|^2$ în cazul protonului A și $|\langle \psi_i | I_x^X | \psi_j \rangle|^2$ în cazul protonului X. Rezultatele sînt prezentate în tabloul XVI—3.

TABLOUL XVI—3

Tranziția	ΔE	Intensitatea relativă
$\psi_4 \to \psi_2$	$\omega_A - \omega - \frac{1}{2}(X_+ - X_-)$	$\cos^2(\vartheta_+ - \vartheta_-)$
$\psi_4 \to \psi_1$	$\omega_A - \omega - \frac{1}{2}(X_+ + X_-)$	$\sin^2(\vartheta_+ - \vartheta_-)$
$\psi_3 \to \psi_2$	$\omega_A - \omega + \frac{1}{2}(X_+ + X_-)$	$\sin^2(\vartheta_+ - \vartheta_-)$
$\psi_3 \to \psi_1$	$\omega_A - \omega + \frac{1}{2}(X_+ - X_-)$	$\cos^2(\vartheta_+ - \vartheta_-)$
$\psi_1 \to \psi_2$	X_-	$\cos^2 2\vartheta_-$
$\psi_3 \to \psi_4$	X_+	$\cos^2 2\vartheta_+$

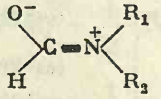
BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

În locul spectrului RMN format dintr-o pereche de dubleţi se obţine în acest caz un spectru modificat. Dacă ω este apropiat de ω_X, dubletul datorat protonului X se menţine dar despicarea lui depinde de diferenţa $X_+ - X_-$, deci de intensitatea şi frecvenţa cîmpului de microunde puternic. Partea de spectru datorată protonului A prezintă acum 4 linii. Analiza modificărilor spectrului RMN la schimbarea factorilor ω, ω_1 sau $\boldsymbol{H}$ permite să se stabilească cuplarea momentelor nucleare în cazul unor spectre complicate.

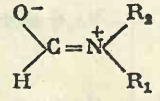
8. REZULTATE

Datele obţinute prin spectrometria RMN constituie informaţii valoroase în multe domenii ale fizicii şi chimiei fizice. Pe această cale se obţin valorile momentelor magnetice nucleare comparabile şi chiar cu precizie superioară celor determinate din studiul structurii hiperfine a liniilor spectrale, spectrometriei Mössbauer, spectrometriei de rezonanţă paramagnetică electronică, al razelor atomice etc. Se determină valoarea şi sensul cîmpului magnetic datorat electronilor care acţionează asupra nucleului, a constantelor de interacţie hiperfină nucleu-electron, se pot elucida unele probleme privind structura electronică a moleculelor. Determinările au fost efectuate şi asupra moleculelor care conţin nuclee magnetice altele decît protonul (de ex. ^{11}B, ^{13}C, ^{14}N, ^{17}O, ^{19}F, ^{29}Si, ^{31}P ...). La Cl, Br, I şi în cazul altor elemente semnalul de rezonanţă este puţin intens şi determinările sînt dificile uneori deoarece abundenţa izotopică corespunzătoare nucleelor magnetice este mică, alteori deoarece liniile se lărgesc în urma prezenţei momentului de cuadrupol electric nuclear sau pentru că timpul de relaxare spin-reţea este mare. De la caz la caz a fost necesar să se modifice corespunzător tehnica experimentală şi s-au pus în evidenţă deplasări chimice, structuri de multipleţi, constante de cuplare între nuclee ale unor elemente diferite, influenţa solventului, pH-ului, concentraţiei, electronegativităţii elementelor, structurii electronice a moleculelor etc. Au fost determinate susceptibilităţi magnetice în soluţii lichide prin studiul efectului unor molecule asupra spectrului RMN al solventului şi în cazul moleculelor paramagnetice, prin urmărirea dependenţei spectrului RMN al acestora cu temperatura.

Prin spectrometria RMN au putut fi studiate reacţii rapide, cu constante de viteză de 10^{-1}—10^5 Hz la molecule diamagnetice. Astfel, a fost urmărită rotaţia internă a moleculelor, punîndu-se în evidenţă factorii care influenţează bariera de potenţial, de ex. caracterul parţial de dublă legătură, rotaţia restrînsă în jurul unei legături chimice simple, inversia restrînsă în raport cu un atom de azot. Diferenţa între izomerii structurali care apar datorită caracterului parţial dublu al legăturii C—N în amide, corespunzător formelor de rezonanţă I şi II :

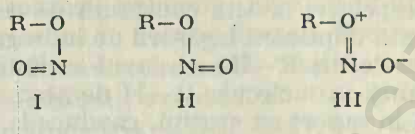


I



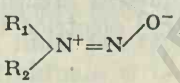
II

este suficient de mare pentru a fi observabilă în spectrul RMN. Aceasta conduce la rezultate importante la compușii la care conversia unui izomer în celălalt este suficient de înceată, la scara de timp a spectrometriei RMN, pentru a se obține spectre separate, adică viteza de conversie trebuie să fie mai mică decît deplasarea chimică între semnalele celor doi izomeri, ambele exprimate în aceeași unitate de măsură, de ex. Hz. Au fost studiați pe această cale izomeri *cis-trans* în raport cu dubla legătură C—C și în raport cu legăturile parțial duble C—N în amide, N—O în nitriții radicalilor organici (izomerii I și II se explică prin intervenția formei mezomere III):



I II III

legăturii N—N în nitrozoamine, corespunzător formei mezomere:



și în alte cazuri similare. A fost studiată cinetica acestor procese, urmărindu-se influența temperaturii, solventului și concentrației asupra constantei de viteză. S-au obținut astfel înălțimea barierei de potențial, factorul preexponențial, s-a precizat influența asocierii moleculare iar rezultatele au fost comparate cu cele obținute prin spectrometria de vibrație în infraroșu și Raman.

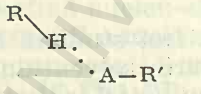
Rotația redusă în jurul unei legături simple conduce la izomeri care au putut fi puși în evidență, în anumite condiții experimentale, pe numeroase căi: spectrometria de vibrație Raman și în infraroșu, spectrometrie de microunde, studiul variației momentului de dipol cu temperatura etc. Bariera de potențial, mult mai coborîtă decît în cazul legăturii parțial duble și evident a celei duble, face ca echilibrul dinamic între izomeri (pot exista mai mult de doi izomeri) să se stabilească foarte repede dată fiind viteza mare de interconversie; pentru a observa distinct spectrele izomerilor este necesar să se modifice condițiile experimentale, de ex. să se micșoreze temperatura. În acest fel au fost studiați, de ex. izomerii etanului substituit.

Numeroase studii RMN au fost consacrate legăturii de hidrogen. S-a arătat că poziția semnalului datorat protonului oxidrilic depinde de concentrație și de temperatură în compușii care prezintă asocieri prin legături de hidrogen. Diferența între deplasarea chimică a acestui proton în moleculele libere și în cele complet asociate constituie deplasarea legăturii de hidrogen. Determinările se fac urmărind deplasarea chimică a protonului oxidrilic la diluarea cu un solvent inert și extrapolînd pentru valoarea nulă a concentrației sau studiind spectrul RMN al substanței în stare de gaz la o temperatură corespunzătoare pentru a se asigura desfacerea asocierilor moleculare din stare de gaz. Starea complet asociată se consideră realizată în solid dar liniile largi obținute în acest caz fac inutilizabilă tehnica spectrometriei RMN de înaltă rezoluție. De aceea se consideră lichidul pur ca reprezentînd starea de asociere completă.

În general semnalul protonului este deplasat spre valori mai mici ale cîmpului magnetic în urma formării legăturii de hidrogen (excepție o constituie asocierile cu unele molecule aromatice), această deplasare fiind interpretată ca datorîndu-se perturbării structurii electronice a legăturii R—H la asocierea cu un atom A al altei molecule:

$$R-H\cdots A-R'$$

Modificarea structurii electronice duce la schimbarea susceptibilității magnetice, deci și a curentului electric reprezentat de electronii covalenți din molecula R—H și, respectiv, la altă constantă de ecranare a protonului. O altă interpretare dată deplasării legăturii de hidrogen se bazează pe ipoteza că protonul din molecula R—H este supus acțiunii unui cîmp magnetic datorat curenților induși în molecula R—H de atomul A, cîmp care dacă nu se mediază la zero în raport cu spațiul, conduce la o valoare modificată a ecranării protonului. O contribuție posibilă la deplasarea legăturii de hidrogen poate rezulta și din anularea efectului paramagnetic intramolecular, datorită modificării simetriei electrice în raport cu cea moleculară în cazul unei asocieri unghiulare:



și corespunzător unei deplasări la cîmp mai mic în urma asocierii.

Studii ample au fost efectuate prin spectrometria RMN privind asocierea alcoolilor, fenolilor, acizilor carboxilici etc.

În general, spectrul RMN este influențat ca urmare a schimbării solventului și concentrației, efectul fiind datorat modificărilor ce intervin în sfera de acțiune a forțelor intermoleculare. Pentru a face distincția între cele două cauze ale modificării semnalului RMN se urmărește extrapolarea la diluție infinită. Deplasările liniilor observate în spectrul RMN se datoresc mai multor cauze: diferenței de susceptibilitate diamagnetică între substanța studiată și solvent, interacțiilor între moleculele studiate, între acestea și cele ale solventului etc. Legătura de hidrogen este o asemenea interacție specifică care conduce la deplasări chimice importante. Moleculele foarte polarizabile prezintă efecte de solvent mari datorită intervenției unor componente importante ale forțelor electrostatice, de polarizare, dispersie intermoleculară etc.

Protonii din compușii alifatici prezintă în solvenți nearomatici deplasări chimice care sînt aproximativ proporționale cu variația susceptibilității magnetice de volum. Protonii hidrocarburilor aromatice dizolvate în solvenți nearomatici prezintă deplasări chimice care depind de concentrație. De asemenea, deplasările chimice ale protonilor din moleculele nearomatice dizolvate în solvenți aromatici depind de concentrație; această dependență este mai puternică în cazul unor interacții specifice ale moleculelor (aromatice și alifatice) cu solvenții aromatici, iar variația temperaturii are în acest caz efecte importante. Comportarea particulară a mole-

culelor aromatice a fost explicată ca fiind datorită marei lor anizotropii diamagnetice.

Spectrometria RMN a fost amplu utilizată în studiul echilibrelor fizico-chimice. A fost cercetată, în soluții apoase, disocierea electroliților care conduc la ioni de hidroniu :

$$AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

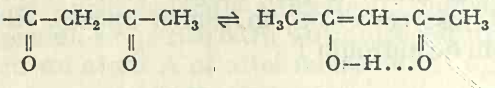
fiind urmăriți în unele cazuri și alți ioni din soluție (de exemplu Cl^{35} în HCl). Linia, unică, datorată protonului prezintă o deplasare care depinde de concentrația în acid a soluției. Schimbul rapid al protonilor între mai multe specii moleculare prezente în soluție face ca fiecare proton să-și împartă timpul între moleculele nedisociate AH, ionii de hidroniu, ionii A^- (dacă mai conțin protoni ionizabili), eventual alte specii moleculare. Pentru a fi observabilă în spectrometria RMN, frecvența schimbului între aceste specii este necesar să fie considerabil mai mare decît separarea semnalelor pe care le-ar avea speciile respective dacă nu ar avea loc schimbul, deci mai mare de 10^2—10^3 s^{-1}. Poziția liniei protonului reprezintă o valoare medie față de cele ale speciilor individuale și deplasarea liniei cu concentrația depinde de gradul de disociere al acidului. Au fost studiate astfel numeroase cazuri de acizi mono- și polibazici, hidroxizi alcalini etc., rezultatele obținute fiind interpretate în cadrul teoriilor soluțiilor de electroliți ; s-a presupus disocierea completă a electroliților tari, efectul creșterii concentrației fiind explicat pe baza interacției protonului cu anionul sau ca reprezentînd o disociere incompletă.

Influența sărurilor diamagnetice asupra semnalului protonului apei a fost amplu cercetată, punîndu-se în evidență deplasări în ambele sensuri (spre cîmpuri mari și spre cîmpuri mici). Unicul semnal al protonului se datorește unei valori medii a pozițiilor moleculelor de apă în raport cu ionii sării : moleculele de apă-lichid pur și molecule perturbate de vecinătatea imediată a anionului și cationului ; această perturbare se datorește unei legături puternice de hidratare a ionului (ceea ce conduce la deplasarea semnalului protonului către cîmpuri mai mici) și tendinței ionului de a desface structura asociată prin legături de hidrogen a moleculelor de apă (deplasarea către cîmpuri mai mari). Soluțiile sărurilor paramagnetice prezintă deplasări mari (de ordinul 10 ppm) depinzînd de proprietățile nucleelor ionilor și au fost explicate ca datorîndu-se susceptibilității de volum și interacției de contact a electronilor necuplați cu protonii.

În afară de determinarea constantelor de echilibru, spectrometria RMN a fost utilizată pentru studiul cinetic al unor procese de protoliză (de exemplu a ionilor de metilamoniu), elaborîndu-se mecanisme de reacție.

Tautomeria enol-cetonă a fost urmărită prin spectrometria RMN, rezultatele obținute fiind în acord cu cele obținute prin alte metode fizico-chimice. Cum semnalele celor două forme în echilibru sînt distincte, intensitățile relative permit aprecierea raportului concentrațiilor acestor forme,

se obțin constantele echilibrului enol-cetonă, se pun în evidență legăturile intramoleculare de hidrogen, ca de ex. în cazul acetilacetonei:



Se urmărește efectul pH-ului, temperaturii și solventului asupra echilibrului, efectele schimbului de protoni și al altor molecule asupra vitezei de conversie enol-cetonă etc.

Studiul polimerilor prin spectrometria RMN a condus la rezultate valoroase. S-a pus în evidență influența cristalinității asupra mărimii și formei semnalului RMN, s-a studiat influența stereospecificității, a structurii lanțului și orientării moleculelor asupra spectrului RMN etc. S-a urmărit procesul de polimerizare, de reticulare a lanțului de polimeri, degradarea acestora, energia de activare a mișcării moleculare în polimeri urmărind variația lățimii liniilor și a celui de-al doilea moment al lor cu temperatura etc.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XVII

REZONANȚA PARAMAGNETICĂ ELECTRONICĂ

Studiul absorbției de energie din regiunea microundelor electromagnetice de către substanțele paramagnetice situate în cîmp magnetic formează obiectul spectrometriei de rezonanță paramagnetică electronică (RPE) numită și rezonanța spinului electronic (RES). În ultimii ani spectrometria de rezonanță electronică de spin s-a dezvoltat considerabil, devenind una dintre cele mai utilizate metode destinate studiului structurii moleculare, a mecanismului unor reacții chimice, a catalizei eterogene, a centrilor de culoare etc., fiindu-i dedicată o amplă literatură [1].

1. REZONANȚA PARAMAGNETICĂ ELECTRONICĂ

Fenomenul de rezonanță paramagnetică electronică are loc, analog rezonanței magnetice nucleare, în urma cuantificării în spațiu a momentului unghiular de spin. Aflată într-un cîmp magnetic, o moleculă avînd un electron necuplat are componenta proiecției momentului unghiular pe direcția cîmpului magnetic cu valoarea $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ sau $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ [2]. Momentul magnetic μ asociat mișcării de spin este

$$\mu = -2\, m_B S, \qquad \text{(XVII, 1—1)}$$

în care S reprezintă operatorul de spin electronic în unități $\frac{h}{2\pi}$, iar m_B este magnetonul lui Bohr $\left(m_B = \frac{eh}{4\pi m_0 c}\right)$.

---

[1]) O bogată bibliografie se poate consulta: I. Ursu, „Rezonanța electronică de spin", Edit. Academiei., București, 1965; D.J.E. Ingram, „Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies", Butterworts, London, 1955; A. Carrington. A. D. McLachlan, „Introduction to Magnetic Resonance", Harper, New York, 1967; H. G. Hecht, „Magnetic Resonance Spectroscopy", Wiley, New York, 1967; „Physical Chemistry" (Ed. Douglas Henderson), vol. IV, cap. 10, Acad. Press, New York, 1970; R. M. Golding, „Applied Wave Mechanics", cap. VII, Van Nostrand, London, 1969.

[2]) Vol I, 1, pag. 147.

Energia potențială a momentului magnetic μ în cîmpul magnetic este dată de produsul scalar:

$$E_s = -\mu \cdot \boldsymbol{H} = 2\, m_B M_s H, \qquad \text{(XVII, 1—2)}$$

în care M_s reprezintă numărul cuantic magnetic de spin, căruia îi corespund în acest caz valorile $M_s = \pm \frac{1}{2}$. În spectrometria RES se urmăresc tranzițiile de dipol magnetic între nivelele E_s, care sînt permise dacă $\Delta M_s = 0$ sau $\Delta M_s = \pm 1$, după cum direcția componentei magnetice a cîmpului radiației este paralelă sau perpendiculară pe direcția cîmpului magnetic.

În cazul tranziției între cele două stări astfel definite se obține o frecvență:

$$\Delta E_s = h\nu = 2\, m_B H. \qquad \text{(XVII, 1—3)}$$

Deoarece $m_B = -9{,}274 \cdot 10^{-21}\ g^{-1/2} \cdot cm^{5/2} \cdot s^{-1}$ ($-9{,}274 \cdot 10^{-21}$ erg/gauss), ν corespunde domeniului microundelor, dacă H are valoarea de cîteva mii de gauss. La valoarea $\nu = 1 \cdot 10^{10}$ Hz, respectiv $\tilde{\nu} = \frac{1}{3}$ cm^{-1}, cîmpul magnetic aplicat corespunde la $H = 3\,500$ gauss. Experimental observația absorbției RES se face în condiții de frecvență constantă a cîmpului de microunde și modificarea continuă a valorii cîmpului magnetic aplicat. În mod obișnuit se utilizează pentru determinări banda X în care $\nu \approx 9\,500$ MHz; alte frecvențe utilizate corespund benzii K pentru care $\nu \approx 25\,000$ MHz și benzii Q pentru care $\nu \approx 35\,000$ MHz.

În urma interacției spin-orbită, condiția de rezonanță se modifică prin intervenția factorului de despicare spectroscopică g, factorul lui Landé:

$$h\nu = g m_B H, \qquad \text{(XVII, 1—4)}$$

astfel încît denumirea de rezonanță paramagnetică electronică apare mai justificată deoarece fenomenul nu se referă exclusiv la momentul magnetic de spin electronic. Introducerea factorului g dă seama de amestecarea stărilor excitate prin intermediul cuplării spin-orbită, dar faptul că spectrele se pot interpreta făcînd apel la operatorii de spin și doar corectînd pentru factorul g explică de ce termenul RES este frecvent utilizat.

Interacția spin-orbită face ca stările electronice să nu poată fi considerate numai ca stări de spin; pe de altă parte, conform unei teoreme a lui Kramers orice atom sau moleculă care are un număr impar de electroni prezintă nivele de energie cel puțin dublu degenerate. În absența cîmpului magnetic nu se poate ridica complet degenerarea acestui nivel. Aplicarea unui cîmp magnetic ridică degenerarea și tranzițiile între nivele Kramers produc semnalele RES. În cazurile în care $S > 1/2$ degenerarea este ridicată fără aplicarea unui cîmp și despicarea este denumită despicare de cîmp nul. În cazul în care această despicare este suficient de mică, radiația în domeniul microundelor induce tranziții și semnalele RES sînt observabile.

Frecvența liniei RES depinde de cîmpul magnetic aplicat și de valoarea factorului g, care oferă informații prețioase privind proprietățile electronului impar. Cînd semnalul RES al unei specii moleculare avînd un singur electron necuplat este despicat în mai multe linii, aceasta se datorește interacției electronului cu nucleele moleculei. Un factor important în spectrometria RES îl constituie de aceea interacția hiperfină a momentului magnetic electronic cu cele nucleare. În majoritatea cazurilor electronul interacționează în același timp cu mai multe nuclee și pe această cale se pot studia natura și unele particularități ale orbitalei moleculare corespunzătoare electronului impar.

Pe lîngă factorul de despicare spectroscopică g, liniile RES sînt caracterizate și prin alți parametri: mărimea absorbției, forma și lărgimea liniei, numărul de componente și raportul intensităților acestora. Analiza parametrilor caracteristici tranziției RES se efectuează prin metodele uzuale ale spectrometriei de rezonanță magnetică. În studiul cristalelor valoarea lui g, datorită faptului că este o mărime tensorială și depinde de orientarea cristalului în raport cu cîmpul magnetic, oferă informații asupra interacțiilor atomului sau moleculei cu cîmpurile locale care influențează energia electronului impar. Absorbția semnalului RES determinată ca arie situată sub linia spectrală și definind intensitatea integrală a liniei, depinde de numărul de electroni impari din proba examinată. Lărgimea și forma liniei sînt o funcție de interacțiile speciei paramagnetice studiate în proba dată.

Dacă φ_1 și φ_2 sînt funcțiile proprii celor două stări ale unui radical cu un singur electron necuplat, cele două stări sînt separate prin energia $gm_BH \ll kT$. Rezultă că populațiile termice N_1 și N_2 ale celor două nivele sînt foarte apropiate între ele și diferența lor este de aproximativ $\frac{1}{2} Nh\nu/kT$ în care $N = N_1 + N_2$. Probabilitatea P_{12} a tranziției între aceste stări este dată de relația:

$$P_{12} = \frac{H_1^2}{4\hbar^2} g(\nu) \left[\int \overset{*}{\varphi_1} \mu_p \varphi_2 \mathrm{d}\tau \right]^2, \qquad \text{(XVII, 1—5)}$$

în care H_1 reprezintă amplitudinea cîmpului de microunde, $g(\nu)$ funcția normalizată de contur a liniei spectrale, iar μ_p componenta perpendiculară a operatorului de dipol magnetic.

Deoarece tranziția se poate produce în ambele sensuri cu aceeași probabilitate, se ajunge la condiția de egalare a populației nivelelor, ceea ce constituie fenomenul de saturare. Observarea semnalelor RES este posibilă datorită intervenției mecanismului de relaxare care modifică raportul de populare al nivelelor și care este o funcție de viteza de schimb a energiei sistemului de spin cu alte grade de libertate. Acest proces este caracterizat de constanta de timp T_1, timp de relaxare spin-orbită, care definește viteza de restabilire a echilibrului termodinamic. Deoarece puterea absorbită de către probă este

$$(N_1 - N_2) P_{12} h\nu = \frac{\pi^2 (N_1 - N_2) H_1^2 \nu^2}{2kT} g(\nu) \left[\int \overset{*}{\varphi_1} \mu_p \varphi_2 \, \mathrm{d}\tau \right]^2,$$

dacă T_1 este suficient de mare, restabilirea echilibrului termic este lentă și rezonanța prezintă condiții de saturare la valori relativ mici ale cîmpului H_1. Cînd însă valoarea lui T_1 este mică, procesul de relaxare spin-orbită acționează cu eficacitate și se poate utiliza o valoare mai mare pentru cîmpul H_1, ceea ce asigură condiții mai favorabile determinărilor experimentale.

Un alt mecanism de relaxare este cel în care schimbul de energie are loc cu întreg sistemul de spini și este definit ca relaxare spin-spin, caracterizat prin timpul de relaxare T_2. Acest mecanism intervine cu pondere ridicată în determinarea grosimii liniei deoarece într-un mediu rigid interacțiile dipolare duc la valori ale cîmpurilor magnetice locale diferite de valoarea cîmpului magnetic aplicat, ceea ce face să fie valabilă o condiție de rezonanță extinsă pe un oarecare domeniu de frecvență, respectiv de cîmp. Așa se explică de ce liniile observate în studiul probelor solide sînt largi iar în lichide, datorită medierii interacțiilor care intervin în procesul de relaxare spin-spin, liniile se îngustează. Viscozitatea mediului influențează procesul de mediere astfel încît studiul grosimii liniilor în lichide oferă informații asupra cuplării spin-spin cu diferitele nuclee ale moleculei paramagnetice. În plus, reorientarea rapidă a spinului electronic produce și decuplarea interacției sale cu nucleele, cu atenuarea și chiar dispariția structurii hiperfine a liniei. În soluții concentrate de substanțe paramagnetice, printr-un mecanism de schimb care contracarează lărgirea liniei, se pot obține linii de rezonanță cu profil modificat.

2. HAMILTONIANUL DE SPIN

Interpretarea spectrelor RES presupune corelarea datelor experimentale cu mărimi structurale caracteristice speciei paramagnetice studiate. Rezultatele calculului efectuat pe baza unei serii de parametri sînt comparate cu datele experimentale, urmărindu-se concordanța optimă între valorile calculate și cele experimentale. Rezolvarea ecuației undelor conduce la valorile proprii ale energiei și la funcțiile proprii, obținîndu-se apoi energia și probabilitatea tranzițiilor RES. În alegerea funcțiilor de undă de bază se are în vedere modul de formulare al problemei, pentru a asigura dezvoltarea calculului în acord cu realitatea fizică. Astfel, dacă un termen al hamiltonianului de spin este dominant, se alege o reprezentare pe bază de funcții proprii ale acestui termen, ceea ce conduce la o matrice a energiei aproape diagonală și într-un calcul perturbațional convergența este mai rapidă.

Operatorul energiei, hamiltonianul de spin[1], este format din termeni care se referă la :

— Energia cinetică și potențială a electronilor, care în aproximația nerelativistă conduce la expresia :

$$E_1 = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + E, \qquad \text{(XVII, 2—1)}$$

[1]) A. Abragam, M.H.L. Pryce, *Proc. Roy. Soc.*, **A 205**, 135 (1951).

unde E reprezintă energia interacției cu atomii sau ionii înconjurători, iar semnificația celorlalți termeni este cunoscută. Termenii spectrali ai atomilor sau ionilor izolați au ordinul de mărime $10^4 - 10^5$ cm^{-1}, iar E ajunge la valori similare.

— Energia interacției spin-orbită:

$$E_2 = \sum_i \xi(r_i)\, l_i\, s_i, \qquad \text{(XVII, 2—2)}$$

care în aproximația Russell-Saunders are expresia:

$$E_2 = \lambda \boldsymbol{L}\boldsymbol{S}.$$

Pentru starea fundamentală $\lambda = \pm \xi/2S$ ($\lambda > 0$ dacă stratul electronic este completat mai puțin de jumătate). Ordinul de mărime al energiei E_2 variază între 1 cm^{-1} (la atomii ușori) și 10^3 cm^{-1} (la atomii foarte grei).

Energia cuplării spin-spin se neglijează fiind foarte mică.

— Energia de interacție între momentul magnetic electronic și cîmpul magnetic:

$$E_3 = m_B \boldsymbol{H}(\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S}), \qquad \text{(XVII, 2—3)}$$

al cărei ordin de mărime este 1 cm^{-1}. Factorul 2 se datorește anomaliei magneto-mecanice și dacă se ține seama de efectele relativiste, valoarea acestui factor este $g = 2{,}0023$.

— Energia de interacție între momentele magnetice datorate spinului electronic și celui nuclear:

$$E_4 = 2 g_N m_B m_N \left[\frac{\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{I}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S}\cdot\boldsymbol{r})(\mathbf{I}\cdot\boldsymbol{r})}{r^5} - \frac{8\pi}{3}\delta(r)\,\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{I}\right]. \qquad \text{(XVII, 2—4)}$$

Primii doi termeni reprezintă interacția dipolară iar cel de-al treilea redă interacția de contact Fermi, datorată densității de sarcină a electronilor s în regiunea nucleului. Funcția $\delta(r)$, introdusă de Dirac, este nulă pentru toate valorile diferite de zero ale razei r a electronului.

Ordinul de mărime al acestor termeni este de 10^{-2} cm^{-1}.

— Energia de interacție a momentului de cuadrupol electric Q al nucleului, în cazul nucleelor cu $I > \frac{1}{2}$, cu un gradient de cîmp electric eq:

$$E_5 = \frac{e^2 qQ}{4\boldsymbol{I}(2\boldsymbol{I}-1)}\,[3\boldsymbol{I}_z^2 - \boldsymbol{I}^2 + \eta(\boldsymbol{I}_x^2 - \boldsymbol{I}_y^2)], \qquad \text{(XVII, 2—5)}$$

în care η este un parametru de asimetrie care se anulează în cîmpuri cu simetrie axială.

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

— Energia de interacție a momentului magnetic nuclear cu cîmpul magnetic:

$$E_6 = -g_N m_N \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{I}, \qquad \text{(XVII, 2—6)}$$

care prezintă interes în spectrometria RMN, dar conducînd la valori mici ale energiei (10^{-3} cm^{-1}) este de cele mai multe ori neglijată în spectrometria RES.

În studiul spectrelor RES se urmărește stabilirea expresiei hamiltonianului de spin care să cuprindă grupați termenii privind operatorii de spin electronic și nuclear. Se consideră, pentru simplificare, o stare fundamentală orbitală singlet (ketul $|0\rangle$) și E_1 suficient de mare pentru ca ceilalți termeni să poată fi considerați perturbații. Termenii E_2 și E_3, referitori la partea electronică, conduc în perturbația de ordinul I la expresia ε_1:

$$\varepsilon_1 = \langle 0 | m_B \boldsymbol{H} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | 0 \rangle =$$

$$= \sum_{i=x}^{z} (m_B H_i + \lambda S_i) \langle 0 | \mathrm{L}_i | 0 \rangle + 2 m_B \boldsymbol{H} \cdot \mathbf{S}. \qquad \text{(XVII, 2—7)}$$

Pentru starea singlet $\langle 0 | \mathrm{L}_i | 0 \rangle = 0$ ($i = x, y, z$), astfel că ε_1 se reduce la ultimul termen care se poate scrie:

$$\varepsilon_1 = 2 m_B \sum_{i,j} \delta_{ij} H_i S_j,$$

δ_{ij} fiind simbolul lui Kronecker.

Calculul perturbațional de ordinul II conduce la expresia:

$$\varepsilon_2 = -\sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | m_B \boldsymbol{H} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | n \rangle|^2}{E_n - E_0} =$$

$$= -\sum_{n \neq 0} \frac{[(m_B \boldsymbol{H} + \lambda \mathbf{S}) \langle 0 | \mathbf{L} | n \rangle] [(m_B \boldsymbol{H} + \lambda \mathbf{S}) \langle n | \mathbf{L} | 0 \rangle]}{E_n - E_0},$$

pe care dezvoltînd-o și notînd $\Lambda_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathrm{L}_i | n \rangle \langle n | \mathrm{L}_j | 0 \rangle}{E_n - E_0}$, se obține relația:

$$\varepsilon_2 = -\sum_{i,j} [m_B^2 H_i \Lambda_{ij} H_j + 2 m_B \lambda H_i \Lambda_{ij} S_j + \lambda^2 S_i \Lambda_{ij} S_j]. \qquad \text{(XVII, 2—8)}$$

Numai ultimii doi termeni, contribuind la despicarea nivelelor de energie, conduc la expresia ε_e referitoare la partea electronică a operatorului de spin prin însumarea lui ε_1 cu ultimii doi termeni din ε_2:

$$\varepsilon_e = 2 m_B \sum_{i,j} \delta_{ij} H_i S_j - 2 m_B \lambda \sum_{i,j} H_i \Lambda_{ij} S_j - \lambda^2 \sum_{i,j} S_i \Lambda_{ij} S_j =$$

$$= \sum_{i,j} [m_B H_i (2\delta_{ij} - 2\lambda \Lambda_{ij}) S_j - \lambda^2 S_i \Lambda_{ij} S_j].$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă se introduc tensorii g și D avînd componentele:

$$g_{ij} = g(\delta_{ij} - \lambda\Lambda_{ij}),$$

$$D_{ij} = -\lambda^2\Lambda_{ij},$$

se obține relația:

$$\varepsilon_e = m_B \boldsymbol{H} g \mathbf{S} + \mathbf{S} D \mathbf{S}, \qquad \text{(XVII, 2—9)}$$

formată din termenul Zeeman și respectiv din cel de despicare la cîmp nul.

Partea nucleară a operatorului de spin ε_n, referitoare la E_4, se obține în perturbația de ordinul I:

$$\varepsilon_n = \left\langle 0 \left| 2m_B g_N m_N \left\{ \left[\frac{\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S}\cdot\mathbf{r})(\mathbf{I}\cdot\mathbf{r})}{r^5} \right] - \frac{8\pi}{3}\delta(r)\mathbf{S}\cdot\mathbf{I} \right\} \right| 0 \right\rangle,$$

care se poate reduce la suma a doi termeni:

$$\varepsilon_n = -2m_B g_N m_N \left\langle 0 \left| \frac{3(\mathbf{S}\cdot\mathbf{r})(\mathbf{I}\cdot\mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}}{r^3} \right| 0 \right\rangle -$$

$$- 2m_B g_N m_N \frac{8\pi}{3}\delta(r)\langle 0|\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}|0\rangle.$$

Definind tensorul B:

$$B = -2m_B g_N m_N \left\langle 0 \left| \frac{3rr}{r^5} - \tau\frac{1}{r^3} \right| 0 \right\rangle;$$

în care τ este unitatea diadică și notînd cu a termenul izotropic de contact:

$$a = 2m_B g_N m_N \frac{8\pi}{3}\psi_0^2,$$

în care ψ_0 este orbitala electronului în poziția nucleului, se ajunge la expresia:

$$\varepsilon_4 = \mathbf{S}B\mathbf{I} + a\mathbf{S}\mathbf{I}. \qquad \text{(XVII, 2—10)}$$

Dacă se definește tensorul T cu componentele: $T_{ij} = B_{ij} + a\delta_{ij}$, se obține relația:

$$E_4 = \mathbf{S}T\mathbf{I}.$$

Hamiltonianul total capătă expresia:

$$\mathrm{H}_s = \boldsymbol{H}\cdot g\cdot\mathbf{S} + \mathbf{S}\cdot D\cdot\mathbf{S} + \mathbf{S}\cdot T\cdot\mathbf{I} + \mathbf{I}\cdot P\cdot\mathbf{I} - g_N m_N \boldsymbol{H}\cdot\mathbf{I}. \qquad \text{(XVII, 2—11)}$$

BCU ASTA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru simplificarea tratării, se presupune că tensorii care intervin în relația H_s sînt toți diagonali într-un același sistem de coordonate, caz întîlnit destul de frecvent. Termenul de despicare la cîmp nul, în sistemul principal de coordonate și neglijînd un termen constant, are expresia:

$$-\lambda^2[\Lambda_{xx} S_x^2 + \Lambda_{yy} S_y^2 + \Lambda_{zz} S_z^2] = D\left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + E(S_x^2 - S_y^2),$$

în care:

$$D = \lambda^2\left[\frac{1}{2}(\Lambda_{xx} + \Lambda_{yy}) - \Lambda_{zz}\right],$$

$$E = \frac{\lambda^2}{2}(\Lambda_{yy} - \Lambda_{xx}).$$

În acest fel se ajunge la expresia hamiltonianului de spin în sistemul principal de axe, expresie utilizabilă în cazul simetriei rombice:

$$H_s = m_B(g_{xx}H_x S_x + g_{yy}H_y S_y + g_{zz}H_z S_z) + D\left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] +$$

$$+ E(S_x^2 - S_y^2) + T_{xx}S_x I_x + T_{yy}S_y I_y + T_{zz}S_z I_z + P\left[I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right] +$$

$$+ P'(I_x^2 - I_y^2) - g_N m_N \boldsymbol{H}\cdot\mathbf{I},$$

în care:

$$P = 3e^2 qQ/4I(2I-1),$$

$$P' = e^2 qQ\eta/4I(2I-1).$$

În cazul simetriei axiale, în urma existenței axelor trigonală, tetragonală sau hexagonală, se introduc notațiile simplificatoare:

$$g_{zz} = g_{\parallel},\ g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp},\ T_{zz} = A,\ T_{xx} = T_{yy} = B,\ E = P' = 0.$$

Hamiltonianul de spin capătă în acest caz expresia:

$$H_s = m_B[g_{\parallel}H_z S_z + g_{\perp}(H_x S_x + H_y S_y)] + D\left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] +$$

$$+ AS_z I_z + B(S_x I_x + S_y I_y) + P\left[I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right] - g_N m_N \boldsymbol{HI}.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul simetriei mai înalte, de exemplu tetraedrică, octaedrică sau spațiul liber, se notează:

$$g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = g,\ T_{xx} = T_{yy} = T_{zz} = A,\ D = E = P = P' = 0$$

și expresia hamiltonianului de spin devine:

$$\mathrm{H}_s = g m_B \boldsymbol{H}\boldsymbol{S} + A\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{I} - g_N m_N \boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{I}. \qquad \text{(XVII, 2—12)}$$

La această expresie, utilizabilă în cazul izotropiei, se adaugă termeni suplimentari datorați cuplajului hiperfin dacă electronul impar este delocalizat. La valori mici ale cîmpului magnetic cuplarea hiperfină este importantă și definind vectorul $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{S} + \boldsymbol{I}$, se consideră în calcul cuantificarea acestuia și a proiecției sale pe direcția cîmpului (schema $\mathrm{Fm_F}$). La valori mari ale cîmpului magnetic intervin separat (efect de decuplare Paschen-Back)[1] proiecțiile vectorilor moment unghiular de spin electronic și respectiv moment unghiular de spin nuclear pe direcția cîmpului magnetic (schema mM). La valori intermediare ale cîmpului magnetic este aplicabilă o metodă de calcul elaborată de Breit și Rabi.

3. SPECTROMETRIA MAGNETICĂ A ATOMULUI DE HIDROGEN

Atomul de hidrogen constituie un caz deosebit de simplu pentru calculul nivelelor de energie în spectrometria magnetică, permițînd totodată ilustrarea unității de abordare teoretică a spectroscopiei RMN și RES. Pentru simplificare se va considera un hamiltonian de spin care să cuprindă termeni ce permit explicarea efectelor Zeeman ale nivelelor electronice și nucleare, precum și cuplajul hiperfin al momentelor magnetice electronice și nucleare. Dacă atomul de hidrogen se află în starea electronică fundamentală, simetria sferică a orbitalei atomice $1s$ conduce la anularea termenului dipolar al interacției hiperfine, rămînînd numai interacția de contact care este proporțională cu probabilitatea de sarcină electronică pe nucleu.

Operatorul hamiltonian al atomului de hidrogen în cîmp magnetic este:

$$\mathrm{H} = -\frac{\frac{h^2}{4\pi^2}}{2M}\Delta_N - \frac{\frac{h^2}{4\pi^2}}{2m}\Delta_e - \frac{e^2}{r} - \mu_N \boldsymbol{H} - \mu_e \boldsymbol{H} + A\mathrm{S}\cdot\mathrm{I}, \quad \text{(XVII, 3—1)}$$

în care A este constanta cuplajului hiperfin. Introducînd constanta lui Landé și factorul g_N, se obține:

$$\mathrm{H} = -\frac{\frac{h^2}{4\pi^2}}{2M}\Delta_N - \frac{\frac{h^2}{4\pi^2}}{2m}\Delta_e - \frac{e^2}{r} - g_N m_N \boldsymbol{H}\cdot\mathrm{I} + g m_B \boldsymbol{H}\cdot\mathrm{S} + A\mathrm{S}\cdot\mathrm{I} = \mathrm{H}_r + \mathrm{H}_s$$

(XVII, 3—2)

[1]) Vol. I, 1, p. 168.

în care:

$$H_r = -\frac{h^2}{4\pi^2 2M}\Delta_N - \frac{h^2}{4\pi^2 2m}\Delta_e - \frac{e^2}{r}$$

$$H_s = -g_N m_N \boldsymbol{H}\mathbf{I} + g m_B \boldsymbol{H}\mathbf{S} + A\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}.$$

H_r are valori proprii cu ordinul de mărime $10^4 - 10^5$ cm^{-1}, iar H_s (hamiltonianul de spin) cu ordinul de mărime 1 cm^{-1}.

Considerînd cîmpul magnetic $\boldsymbol{H}$ orientat în direcția OZ și descompunînd operatorii S și I în componente pe cele trei axe, se obține:

$$H_s = -g_N m_N \boldsymbol{H} I_z + g m_B \boldsymbol{H} S_z + A(S_x I_x + S_y I_y + S_z I_z).$$

Observînd că [1]:

$$S^+ \cdot I^- = (S_x I_x + S_y I_y) + i(S_y I_x - S_x I_y),$$
$$S^- \cdot I^+ = (S_x I_x + S_y I_y) - i(S_y I_x - S_x I_y),$$

se ajunge la relația:

$$S^+ \cdot I^- + S^- \cdot I^+ = 2(S_x I_x + S_y I_y),$$

astfel încît operatorul de spin devine

$$H_s = g_N m_N \boldsymbol{H} I_z + g m_B \boldsymbol{H} S_z + A S_z I_z + \frac{1}{2}(S^+ \cdot I^- + S^- \cdot I^+). \quad \text{(XVII, 3—3)}$$

Prin acțiunea operatorilor de spin S_z, S^+ și S^- asupra funcției de spin $|m_s\rangle$ se obține:

$$S_z|m_s\rangle = m_s|m_s\rangle,$$

m_s fiind valoarea proprie corespunzătoare;

$$S^+ m_s = [S(S+1) - m_s(m_s+1)]^{1/2}\,|m_s+1\rangle,$$
$$S^- m_s = [S(S+1) - m_s(m_s+1)]^{1/2}\,|m_s-1\rangle.$$

În cazul spinului nuclear se ajunge la relații similare între I_z, I^+ și I^-, respectiv $|m_i\rangle$, m_i și I.

Considerînd ketul $|m_s, m_i\rangle$ în care prima valoare se referă la spinul electronic iar a doua la cel nuclear, se obține în urma operării cu hamiltonianul de spin:

$$H_s|m_s, m_i\rangle = \left(-g_N m_N \boldsymbol{H} I_z + g m_B \boldsymbol{H} S_z + A S_z I_z + \frac{A}{2}(S^+ I^- + S^- I^+)\right)|m_s, m_i\rangle =$$
$$= (-g_N m_N m_i \boldsymbol{H} + g m_B m_s \boldsymbol{H} + m_s m_i A)|m_s, m_i\rangle +$$
$$+ \frac{A}{2}[[S(S+1) - m_s(m_s+1)]\,[I(I+1) - m_i(m_i-1)]]^{1/2}$$
$$|m_s+1,\ m_i-1\rangle + \frac{A}{2}[[S(S+1) - m_s(m_s-1)]\,[I(I+1) -$$
$$- m_i(m_i+1)]]^{1/2}\,|m_s-1,\ m_i+1\rangle.$$

---

[1]) Pentru operatorii de ridicare și coborîre a se vedea de ex.: R. M. Golding, op.cit., cap 1.

Stările de spin ale atomului de hidrogen pot fi reprezentate de următoarele patru funcții:

$$\left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle; \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle; \left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle; \left|-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle.$$

Elementele matricei energiei au expresia generală:

$$\langle m_s, m_i | \mathrm{H}_s | m_s', m_i' \rangle.$$

Notînd:

$$\frac{1}{2} g m_B H + \frac{1}{2} g_N m_N H = \Gamma$$

$$\frac{1}{2} g m_B H - \frac{1}{2} g_N m_N H = K$$

se obține matricea [1]):

$$\begin{array}{c} \\ \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| \\ \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle & \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle & \left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle & \left|-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} K + \frac{A}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Gamma - \frac{A}{4} & \frac{A}{2} & 0 \\ 0 & \frac{A}{2} & -\Gamma - \frac{A}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -K + \frac{A}{4} \end{pmatrix} \end{array}$$

---

[1]) În mecanica cuantică, utilizarea vectorilor în spații infinit dimensionale permite exprimarea proprietăților sistemului rezultînd din principiul superpoziției. Acești vectori, numiți ket, sînt notați $|\ >$. Dacă o stare A rezultă din superpoziția mai multor stări i, aceasta se notează:

$$|\psi_A> = \sum_i c_i |\psi_i>$$

Vectorul de variabilă complex-conjugată, vectorul bra $<\ |$, este definit astfel încît produsul vectorial $<\psi|\psi>$ este un scalar. De asemenea: $<\psi_A|\psi_B> = (<\psi_B|\psi_A>)^*$ rezultă imediat din cele arătate mai sus. Lungimea vectorului este dată de relația $(<\psi_A|\psi_A>)^{1/2}$, observînd că este valabilă relația: $<\psi_A|\psi_A> 0$. Punînd condiția de normare la unitate: $<\psi_A|\psi_A> = 1$ definim lungimea vectorului. Multiplicarea acestuia cu factorul $e^{i\gamma}$, în care γ este un număr real, nu modifică lungimea vectorului; $e^{i\gamma}$ constituie factorul de fază. Produsul scalar nul a doi vectori: $<\psi_A | \psi_B)> = 0$ constituie condiția de mutuală ortogonalitate. Utilizarea unui operator se face respectînd regulile de calcul din algebra operatorilor de exemplu:

$$\mathrm{H}|\psi> = \mathrm{i}\frac{h}{2\pi}\left|\frac{\partial\psi}{\partial t}\right\rangle.$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru două stări valorile energiei sînt date de expresiile:

$$E_{\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle} = \frac{1}{2} g m_B H - \frac{1}{2} g_N m_N H + \frac{A}{4},$$

$$E_{\left|-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle} = -\frac{1}{2} g m_B H + \frac{1}{2} g_N m_N H + \frac{A}{4}.$$

Celelalte două funcții nu sînt proprii hamiltonianului de spin, ceea ce face ca matricea energiei să nu fie diagonală. Energiile respective se obțin pe cale perturbațională, descompunînd hamiltonianul de spin în doi termeni:

$$H_s = H_1 + H_2,$$

în care:

$$H_1 = -g m_B H S + g_N m_N H I,$$

$$H_2 = A S I.$$

La valori mari ale cîmpului magnetic, $H_1 > H_2$ și operatorul H_2 poate fi tratat ca o perturbație. Cele două funcții $\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$ și $\left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$ sînt proprii operatorului H_1:

$$H_1 \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle = (g m_B H S_z - g_N m_N H I_z) \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle =$$

$$= \left(\frac{1}{2} g m_B H + \frac{1}{2} g_N m_N H\right) \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle,$$

$$H_1 \left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = (g m_B H S_z - g_N m_N H I_z) \left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle =$$

$$= \left(-\frac{1}{2} g m_B H - \frac{1}{2} g_N m_N H\right) \left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle.$$

Energia în ordinul întîi de perturbație este dată de relația

$$E = E_0 + \langle m_s, m_i | H_2 | m_s, m_i \rangle,$$

rezultînd pentru cele două stări, dacă se ține seama de relația:

$$A S I = A S_z I_z + \frac{A}{2} (S^+ I^- - S^- I^+),$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

următoarele valori ale energiei:

$$E_{\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle}=\left\langle\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right|\mathrm{H}_1+\mathrm{H}_2\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=$$

$$=\frac{1}{2}gm_{\mathrm{B}}\boldsymbol{H}+\frac{1}{2}g_Nm_N\boldsymbol{H}+\left\langle\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right|A\,\mathrm{SI}\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=$$

$$=\frac{1}{2}(gm_{\mathrm{B}}+g_Nm_N)\boldsymbol{H}+\left\langle\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right|A\mathrm{S}_z\mathrm{I}_z\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle+$$

$$+\left\langle\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right|\frac{A}{2}(\mathrm{S}^+\mathrm{I}^--\mathrm{S}^-\mathrm{I}^+)\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle.$$

Ultimul termen se anulează, obținîndu-se:

$$E_{\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle}=\frac{1}{2}(gm_{\mathrm{B}}+g_Nm_N)\boldsymbol{H}-\frac{A}{4}.$$

Similar se găsește:

$$E_{\left|-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle}=-\frac{1}{2}(gm_{\mathrm{B}}+g_Nm_N)\boldsymbol{H}-\frac{A}{4}.$$

Calculul energiei în a doua perturbație conduce la valorile[1])

$$E_{\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle}=\frac{1}{2}(gm_{\mathrm{B}}+g_Nm_N)\boldsymbol{H}-\frac{A}{4}+\frac{A^2}{4(gm_{\mathrm{B}}+g_Nm_N)\boldsymbol{H}},$$

$$E_{\left|-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle}=-\frac{1}{2}(gm_{\mathrm{B}}+g_Nm_N)\boldsymbol{H}-\frac{A}{4}-\frac{A^2}{4(gm_{\mathrm{B}}+g_Nm_N)\boldsymbol{H}}.$$

Reprezentarea grafică a nivelelor de energie scoate în evidență despicarea importantă datorată efectului Zeeman electronic (1 cm^{-1}), cea moderată datorată efectului Zeeman nuclear (10^{-3} cm^{-1}) și valoarea intermediară rezultînd din cuplajul hiperfin (10^{-1} cm^{-1}) (fig. XVII—1).

Tranzițiile care conduc la spectrul RES corespund variației numărului cuantic m_s, diferența dintre nivelele de energie reprezentînd energia cuantei absorbite (în condițiile experimentale ν este păstrat constant și $\boldsymbol{H}$ este variabil):

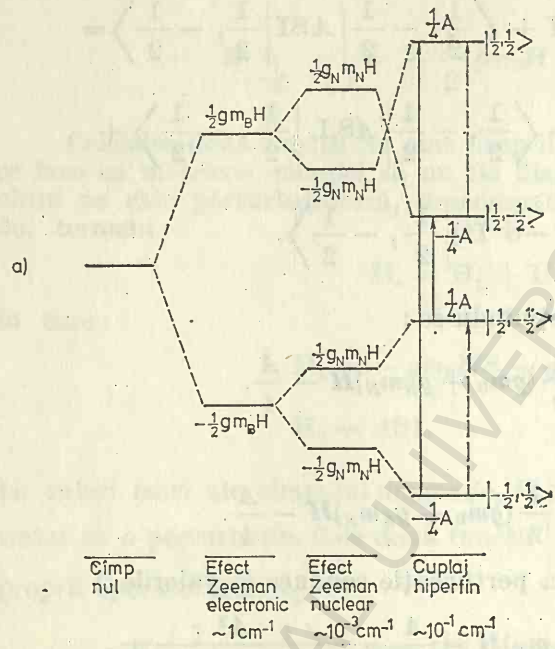
$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle\leftrightarrow\left|-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle;\ E=gm_{\mathrm{B}}\boldsymbol{H}+\frac{A}{2}=h\nu,$$

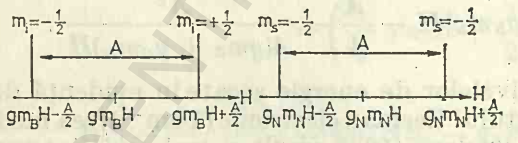
$$\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle\leftrightarrow\left|-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle;\ E=gm_{\mathrm{B}}\boldsymbol{H}-\frac{A}{2}=h\nu.$$

[1]) M. Condat, O. Kahn, J. Livage, „Chimie Théorique", Hermann, Paris, 1972.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

În figura XVII — 1 sînt reprezentate cele două linii din spectrul RES al atomului de hidrogen. În absența cuplajului hiperfin spectrul RES ar consta dintr-o singură linie $\nu = \frac{1}{h}(g m_B \boldsymbol{H})$, datorată tranziției ce corespunde numai efectului Zeeman electronic. Structura hiperfină a spectrului constă din perechea de linii separate prin valoarea cuplajului hiperfin A. Din valoarea $g m_B \boldsymbol{H}$ care corespunde centrului spectrului se poate determina g, care pentru electronul liber este $g = 2{,}0023$.





XVII—1. — *a*) Schema nivelelor de energie și a tranzițiilor RES (—) și RMN (— — —) la spectrometria magnetică a atomului de hidrogen,
b) Spectrul RES.
c) Spectrul RMN.

Tranzițiile care conduc la spectrul RMN corespund variației numărului cuantic m_i:

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle,$$

$$\left|-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle.$$

Diferențele corespunzătoare de energie sînt:

$$E = g_N m_N \boldsymbol{H} - \frac{A}{2} = h\nu,$$

$$E = g_N m_N \boldsymbol{H} + \frac{A}{2} = h\nu.$$

Experimental frecvența cîmpului de microunde este păstrată constantă și valoarea cîmpului magnetic este modificată. Spectrul RMN al atomului de hidrogen (fig. XVII—1) constă din două linii separate tot prin energia de cuplaj hiperfin A, iar centrul spectrului (corespunzînd tranziției unice $h\nu = g_N m_N \boldsymbol{H}$ care s-ar observa în absența cuplajului hiperfin) permite calculul termenului g_N. În cazul simetriei sferice, ca de exemplu al atomului de hidrogen în starea fundamentală, g, g_N și A sînt izotrope; în cazul general însă sînt tensori ale căror module variază cu direcția.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITARĂ LIBRARY

4. REZONANȚA ELECTRONICĂ DE SPIN LA IONII AROMATICI

Radicalii liberi ai hidrocarburilor aromatice, încărcați cu sarcină pozitivă sau negativă, constituie o categorie deosebit de interesantă de ioni-radicali, amplu studiați mai cu seamă în cadrul spectrometriei RES[1]). Factorul g prezintă la acești ioni-radicali diferențe de ordinul 10^{-3} față de valoarea corespunzătoare spinului liber, efect al modificării nivelelor de energie. Între cationii-radicali și anionii-radicali s-au observat diferențe ale valorilor factorilor g.

În cazul radicalilor-ioni aromatici electronul necuplat se află, datorită caracterului său delocalizat, în interacție cu mai multe nuclee. Din această cauză hamiltonianul de spin electronic se compune dintr-un termen al interacției spinului electronic cu cîmpul magnetic și dintr-o sumă de termeni de interacție hiperfină cu nucleele:

$$\mathrm{H}_s = g m_\mathrm{B} \boldsymbol{H} \mathrm{S} + \sum_i A_i \mathrm{I}_i \mathrm{S}. \qquad \text{(XVII, 4—1)}$$

La valori mari ale cîmpului magnetic, cînd interacția hiperfină constituie un termen perturbator și în calcul se aproximează produsele scalare ale vectorilor din relația (XVII, 4—1) cu cele în raport cu componentele pe direcția cîmpului magnetic, se obține:

$$\mathrm{H}_s = g m_\mathrm{B} \boldsymbol{H} \mathrm{S}_z + \sum_i A_i \mathrm{I}_{iz} \mathrm{S}_z. \qquad \text{(XVII, 4—2)}$$

Tranziția între două nivele diferind prin proiecțiile momentului de spin electronic ($S_z = \pm 1/2$) conduce la diferența de energie:

$$\Delta E = g m_\mathrm{B} \boldsymbol{H} + \sum_i A_i \mathrm{I}_{iz}. \qquad \text{(XVII, 4—3)}$$

În cazul [2]) ionului semiaromatic $\mathrm{S_4N_4^-}$, spectrul RES constă din nouă linii a căror apariție se datorește despicării hiperfine. Pentru interpretarea acestui rezultat se presupune că interacția hiperfină în raport cu nucleele $\mathrm{N}^{14}(I = 1)$ echivalente în moleculă introduce o constantă unică A, luînd în considerare cele trei posibilități ($I_z = 1, 0, -1$) introduse de fiecare nucleu. Dacă molecula ar conține un singur atom de azot s-ar obține trei linii, egale ca intensitate, avînd respectiv diferențele de energie: $g m_\mathrm{B} H + A$, $g m_\mathrm{B} H$ și $g m_\mathrm{B} H - A$. Doi atomi de azot ar conduce la un spectru cu cinci linii de despicare hiperfină, conform suprapunerii celor nouă tranziții posibile, rezultat prezentat în tabloul XVII—1.

TABLOUL XVII — 1

Numărul de tranziții între nivele de despicare hiperfină și energia corespunzătoare

Număr de tranziții	Diferența de energie
1	$g m_\mathrm{B} H + 2A$
2	$g m_\mathrm{B} H + A$
3	$g m_\mathrm{B} H$
2	$g m_\mathrm{B} H - A$
1	$g m_\mathrm{B} H - 2A$

Cum intensitatea unei linii este proporțională cu numărul de tranziții care o produc, cele cinci linii ale spectrului vor avea intensitățile în raportul: 1 : 2 : 3 : 2 : 1.

[1]) R. M. Golding, op. cit., p. 308.
A. Carrington, *Q.Rev.Chem.Soc.*, **17**, 67 (1963).

[2]) D. Chapman, R. M. Golding, A. G. Massey, J. T. Moelvin-Hughes, *Proc.Chem. Soc.*, **1961**, 377.

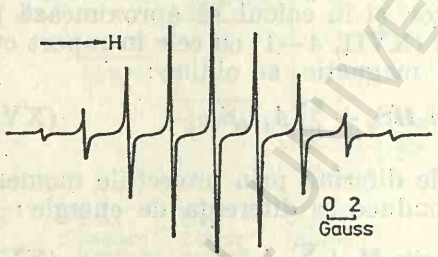
În cazul mai multor atomi echivalenți de azot o analiză similară conduce la rezultatul cuprins în tabloul XVII—2.

TABLOUL XVII — 2

Numărul de linii ale structurii hiperfine și intensitatea lor relativă

Numărul de atomi de azot echivalenți	Numărul de linii	Intensitatea relativă
1	3	1 : 1 : 1
2	5	1 : 2 : 3 : 2 : 1
3	7	1 : 3 : 6 : 7 : 6 : 3 : 1
4	9	1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : : 4 : 1

Spectrul RES al ionului $S_4N_4^-$ (fig. XVII—2) prezintă nouă linii cu intensități relative conform tabloului XVII—2, rezultatul constituind



XVII—2. — Spectrul RES al ionului $S_4N_4^-$.

astfel o dovadă a echivalenței celor patru atomi de azot din radicalul-ion și a faptului că electronul impar se găsește repartizat în mod egal pe aceștia.

Frecvent întîlnit în spectrometria RES a radicalilor-ioni aromatici este cazul interacției electronului impar cu mai mulți protoni, de obicei cu mai multe grupe de protoni echivalenți. Analiza numărului de linii pe care le prezintă structura hiperfină a liniilor RES în funcție de numărul de protoni caracterizați prin constante de interacție hiperfină egale și a intensității relative a acestor linii se efectuează prin procedeul prezentat mai înainte și conduce la rezultatele cuprinse în tabloul XVII — 3 (în cazul protonului calculele se efectuează luînd $I_z = \pm 1/2$).

TABLOUL XVII — 3

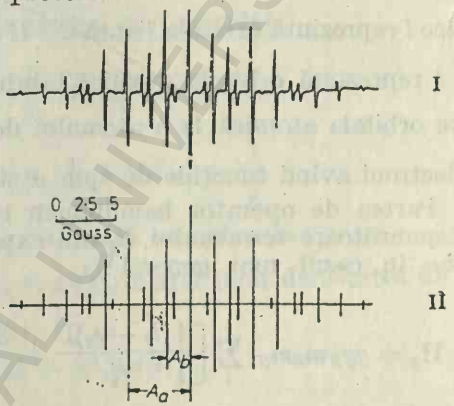
Numărul de linii și intensitatea lor relativă în cazul unui grup de protoni echivalenți

Numărul de protoni echivalenți	Numărul de linii	Intensitatea relativă
1	2	1 : 1
2	3	1 : 2 : 1
3	4	1 : 3 : 3 : 1
4	5	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5	6	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultă din tabloul XVII—3 că numărul de linii ale structurii hiperfine este cu o unitate mai mare decît al protonilor echivalenți și intensitatea relativă a liniilor corespunde coeficienților dezvoltării binomului la o putere egală cu numărul de protoni echivalenți.

Un exemplu ilustrativ în studiul spectrelor RES este oferit de ionul negativ al naftalinei [1]), care oferă ocazia analizei unui spectru a cărui structură hiperfină se datorește interacției electronului impar π cu două grupe echivalente de protoni. Electronul impar, a cărui funcție de undă evidențiază starea sa de delocalizare în raport cu cei zece atomi de carbon, nu interacționează cu atomul C^{12}, izotopul majoritar al carbonului în natură, deoarece acesta nu are moment magnetic nuclear. În aceste condiții interacția are loc între electronul impar și cei opt protoni grupați, conform proprietăților de simetrie ale moleculei, în două serii de cîte patru protoni echivalenți (Apendice XII). Se notează cu A_a și A_b constantele de interacție hiperfină cu respectivii protoni.



XVII—3. — Spectrul RES (experimental *I* și reconstruit *II*) al anionului naftalinei.

Analiza spectrului RES (fig. XVII—3) se face considerînd pentru început numai despicarea hiperfină datorată unui grup de protoni, de ex. a. Cei patru protoni (a.) duc la despicarea semnalului RES în cinci componente separate prin constanta de interacție hiperfină A_a și avînd intensitatea liniilor în raportul: 1 : 4 : 6 : 4 : 1. Fiecare din aceste linii este la rîndul ei despicată în cinci componente cu constanta de cuplare hiperfină A_b și același raport între intensități. Considerînd ca unitate de intensitate prima linie a acestei ultime despicări, liniile spectrului RES al anionului naftalinei vor avea următoarele intensități relative (dată fiind simetria spectrului se consideră numai primele linii): 1 : 4 : 6 : 4 : 1; 4 : 16 : 24 : 16 : 4; 6 : 24 : 36 : 24 : 6; În spectru, în funcție de mărimea despicărilor, liniile diferitelor grupuri se întrepătrund. Separările dintre liniile cu intensități mari (36 și 24) dau valorile A_a și A_b (fig. XVII—3). Reprezentarea spectrului RES făcută pe baza parametrilor indicați mai înainte, prezentată în fig. XVII—3, este în bună concordanță cu spectrul obținut experimental, cele două valori ale constantelor de interacție hiperfină fiind 4,95 gauss și 1,86 gauss. Pe baza acestui procedeu nu se poate preciza însă care anume din aceste valori reprezintă constanta A_a și care constanta A_b.

[1]) C. de Waard, J.C.M. Henning, *Phys.Lett.*, 4, 31 (1963).
J. P. Colpa, J. R. Bolton, *Mol.Phys*, 6, 273 (1963).

Procedeul descris anterior este general și cu ajutorul lui pot fi analizate spectrele RES ale oricăror radicali în care electronul impar interacționează magnetic cu mai multe nuclee [1]).

Calculul constantelor de interacție hiperfină izotropică $\left(A = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z)\right)$ ale protonilor legați de cicluri aromatice în radical se face considerînd izolat o pereche de atomi C—H. Electronul impar ocupă o orbitală π normală pe legătura C—H iar orbitala moleculară a stării fundamentale a acestui fragment de radical aromatic se scrie ca funcție-determinant:

$$\varphi_0 = |\pi^\alpha l^\alpha \cdot l^\beta|,$$

în care l reprezintă orbitala liantă C—H [avînd expresia $l = \frac{1}{\sqrt{2}}(t + s)$ în care t reprezintă orbitala atomică hibridă sp^3 a atomului de carbon, iar s este orbitala atomică $1s$ a atomului de hidrogen] ocupată de o pereche de electroni avînd funcțiile de spin α și β.

Partea de operator hamiltonian referitoare la interacția hiperfină (corespunzătoare termenului E_4 din expresia generală a hamiltonianului) devine în cazul mai general [2]):

$$\mathrm{H}_4 = g g_N m_B m_N \sum_i \left[\left\{ \frac{(l_i - s_i)\mathrm{I}}{r_i^3} + \frac{3(r_i \cdot s_i)(r_i \cdot \mathrm{I})}{r_i^5} \right\} + \frac{8}{3}\pi\,\delta(r_i)\mathrm{S}_i\mathrm{I} \right]. \qquad \text{(XVII, 4—4)}$$

În cazul unei interacții spin-orbită slabe, la mediere, termenul respectiv (în r^{-3} și r^{-5}) se anulează. Dacă această interacție este puternică și perturbă starea fundamentală, termenul respectiv diferă de zero și contribuie la constanta de interacție hiperfină izotropică (se numește termen de pseudocontact). Termenul de contact Fermi contribuie în toate cazurile la valoarea acestei constante.

În fragmentul de radical C—H protonul se găsește în planul nodal al orbitalei π, astfel că termenul de contact se anulează. Deci φ_0 se dovedește că nu reprezintă corespunzător starea fundamentală și un procedeu de interacție configurațională cu o stare excitată avînd $S = 1/2$ și $S_z = 1/2$ conduce la funcția:

$$\varphi_1 = |\pi a b| \frac{1}{\sqrt{6}} (2\beta\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha - \alpha\alpha\beta).$$

---

[1]) Alt procedeu: A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.*, **17**, 9 (1972); C. Pomponiu, A. T. Balaban, ibid., **18**, 1173 (1973); A. T. Balaban, C. Pomponiu, ibid., **19**, 581 (1974).

[2]) B. Bleaney, K. W. H. Stevens, *Rep. Prog. Phys.*, **16**, 108 (1953).

Aplicînd metoda perturbațiilor se obține funcția :

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{\left\langle \varphi_1 \left| \Sigma \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \varphi_0 \right\rangle}{E_0 - E_1} \varphi_1,$$

în care E_i este energia stării definite de funcția φ_i. Introducînd notația :

$$H_{10} = \left\langle \varphi_1 \left| \Sigma \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \varphi_0 \right\rangle$$

se obține [1]) constanta de interacție hiperfină :

$$a_H = \frac{8\pi}{3} g g_N m_B m_N Q(p),$$

în care densitatea de spin $Q(p)$ la proton are expresia

$$Q(p) = -2 \frac{H_{10}}{E_0 - E_1} \left(2 \langle \varphi_1 | \sum_i \delta(r_i) S_{iz} | \varphi_0 \rangle - \right.$$

$$\left. - \frac{H_{10}}{E_0 - E_1} 2 \langle \varphi_1 | \sum_i \delta(r_i) S_{iz} | \varphi_1 \rangle \right).$$

Cele două paranteze din expresia anterioară se reduc la : $-\frac{6}{3} l(p)\, a(p)$ și respectiv $\frac{2}{3} l^2(p) + a^2(p)$, astfel încît densitatea de spin capătă expresia :

$$Q(p) = [A + A^2] |s(p)|^2,$$

în care

$$A = -\frac{1}{2(E_0 - E_1)} [J(\pi t) - J(\pi s)],$$

ar J reprezintă integrala coulombiană definită în general în modul următor :

$$J(ab) = \left\langle ab \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| ab \right\rangle.$$

La frecvența de 10^6 Hz, constanta interacției hiperfine izotropice a protonului are expresia :

$$a_H = 1423 [A + A^2],$$

în care, utilizînd valorile [2]) :

$$J(\pi t) = 1{,}81 \text{ eV},$$

$$J(\pi s) = 0{,}75 \text{ eV},$$

$$E_0 - E_1 = 11 \text{ eV},$$

---

[1]) R. M. Golding, op. cit., p. 313.
[2]) H. M. McConnell, D.B.J. Chesnut, *J.Chem.Phys.*, **28**, 107 (1958).

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

se obține:

$$a_H = -65 \cdot 10^6 \text{ Hz},$$

valoare notată în continuare cu Q.

Dacă ρ reprezintă densitatea de spin la atomul de carbon, s-a propus[1])

$$a_H = Q\rho. \qquad \text{(XVII, 4—5)}$$

Această relație, care se numește relația lui McConnell, este frecvent utilizată în spectrometria RES. Pentru simplificare se face presupunerea că ρ se poate considera ca fiind densitatea de sarcină electrică la atomul de carbon. În cazul anionilor hidrocarburilor aromatice, în cadrul metodei orbitalelor moleculare în aproximația Hückel[2]) se consideră valabilitatea relației:

$$\rho_r = C^2_{r,\,m+1}, \qquad \text{(XVII, 4—6)}$$

în care $C_{r,m+1}$ este coeficientul orbitalei atomice φ_r în prima orbitală moleculară vacantă în molecula neutră ψ_{m+1}, în care se află electronul impar în cazul anionului-radical.

La naftalină prima orbitală vacantă în molecula neutră are expresia:

$$\psi_{m+1} = 0{,}4254(\varphi_1 + \varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_8) - 0{,}2629\ (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_6 - \varphi_7),$$

astfel că se obțin două valori distincte pentru densitățile de sarcină ale atomilor de carbon legați de atomi de hidrogen:

$$\rho_1 = (0{,}4254)^2,$$

$$\rho_2 = (0{,}2629)^2$$

și respectiv două constante de interacție hiperfină izotropică a protonului:

$$a_1 = 11{,}8 \cdot 10^6 \text{ Hz},$$

$$a_2 = 4{,}49 \cdot 10^6 \text{ Hz},$$

ceea ce corespunde cu 4.21 gauss, respectiv 1,60 gauss, în acord cu cele două valori experimentale 4,95 și 1,86 gauss. În felul acesta se poate preciza cărui grup de protoni echivalenți îi corespunde o anumită valoare a constantei de interacție hiperfină izotropică.

Relația (XVII, 4—5) indică proporționalitatea directă între constanta de cuplare a protonului și densitatea de spin ρ aflată la acest proton. Densitatea de spin se definește ca diferența între densitățile celor doi electroni care se deosebesc prin numărul lor cuantic de spin

$$\rho(r) = q_\alpha(r) - q_\beta(r), \qquad \text{(XVII, 4—6)}$$

în care: $q_\alpha(r)$ reprezintă densitatea electronică având funcția α de spin, $q_\beta(r)$ reprezintă densitatea electronică având funcția β de spin, r este vectorul de poziție ($r = 0$ la proton).

Evident că atunci cînd electronii care au funcții diferite de spin ocupă, cuplați, aceeași orbitală, cele două densități se anulează reciproc conducînd la o densitate rezultantă de spin nulă, ceea ce este cazul la sub-

---

[1]) H.M. McConnell, *J.Chem.Phys.*, **24**, 632 (1956).
[2]) Vol. I, 1, p. 456.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

stanțele diamagnetice. În substanțele paramagnetice electronul necuplat face ca densitatea de spin să nu se anuleze și prin convenție se presupune că ea este pozitivă. În anumite cazuri, în radicalii liberi, este posibil să apară și densități negative de spin la anumiți atomi.

În locul densității de spin, care ca și densitatea electronică are dimensiunile cm^{-3}, se folosește densitatea integrală de spin sau populația de spin, ρ_μ^φ, cantitate fără dimensiuni, reprezentînd rezultatul integrării densității de spin pe orbitala atomică φ centrată la atomul μ. În cazul orbitalelor moleculare π, ρ_μ^π se definește prin contribuția orbitalelor atomice respective la populația totală de spin π. În cadrul metodelor LCAO simple, în care nu se ține seama de interacția între electronii π cuplați și electronul necuplat (nici între stările de spin respective), densitatea de spin la un atom este definită prin relația anterioară.

TABLOUL XVII – 4

Constantele de cuplare ale protonilor și populațiile de spin în radicalii ioni ai unor hidrocarburi aromatice [1])

Radicalul ion	μ	$a_{H\mu}^{\oplus}$	$a_{H\mu}^{\ominus}$	$c_{j\mu}^2$	ρ_μ^π ($\rho_\mu^{\pi\ominus} = \rho_\mu^{\pi\oplus}$)
Benzen		3,75		0,167	0,167
Naftalină	1	4,95		0,181	0,229
	2	1,83		0,069	0,043
Antracen	1	2,74	3,06	0,097	0,119
	2	1,51	1,38	0,048	0,031
	9	5,34	6,53	0,193	0,259
Fenantren	1	3,60		0,116	0,160
	2	0,32		0,002	−0,004
	3	2,88		0,099	0,126
	4	0,72		0,054	0,038
	9	4,32		0,172	0,198
Tetracen	1	1,55	1,69	0,056	0,067
	2	1,15	1,03	0,034	0,021
	5	4,25	5,06	0,147	0,197
Pentacen	1	0,92	0,98	0,035	0,041
	2	0,87	0,76	0,025	0,015
	5	3,03	3,56	0,106	0,140
	6	4.26	5,08	0,141	0,190
Piren	1	4,75	5,38	0,136	−0,189
	2	1,09	1,18	0,000	−0,054
	4	2,08	2,12	0,087	0,093

Reprezentarea grafică a constantelor de cuplare hiperfină a protonilor în funcție de populația de spin calculată cu ajutorul relației lui McLachlan este o dreaptă:

$$a_{H\mu} = 22{,}9\,|\rho_\mu^\pi| + 0{,}22$$

din care rezultă $|Q_{CH}| = 22{,}9$ gauss.

Rezultatele experimentale (tabloul XVII—4) au dovedit similaritatea spectrelor RES a radicalilor anioni și radicalilor cationi corespunză-

[1]) F. Gerson, „High Resolution E.S.R. Spectroscopy", Verlag Chemie, Weinheim, 1970.

tori, fapt bine redat de egalitatea populației de spin calculată. Considerarea a două relații conduce la valori diferite pentru Q_{CH}, anume $Q_{CH}^{-} = 26{,}9$ gauss; $Q_{CH}^{+} = 35{,}1$ gauss, cînd se folosește densitatea de sarcină electronică Hückel și respectiv 21,8 gauss și 25,4 gauss cînd se calculează cu ajutorul relației lui McLachlan [1]) dependența $a_{H\mu}$ de ρ_{μ}^{π}.

5. REZULTATE

Spectrometria de rezonanță electronică de spin a fost mult utilizată în studiul a numeroase probleme privind structura electronică a radicalilor liberi π și σ, a diferitelor defecte punctuale în solide, a compușilor coordinativi, a unor fenomene magnetice dependente de timp, a stărilor triplet etc. Dată fiind legătura strînsă între procesele metabolice și radicalii care apar ca intermediari în reacțiile biochimice, o direcție de studiu cu mare perspectivă este aplicarea spectrometriei RES în biologie; au fost studiate de exemplu flavinele și flavoproteinele lipsite de atomi metalici, proteinele conținînd fier și sulf, radicalii care apar în fotosinteză etc.

O valoroasă tehnică de studiu o constituie marcarea de spin, care utilizează radicali liberi (cel mai adesea de tip nitroxid) și care permite urmărirea cu mare sensibilitate a efectelor locale, avînd capacitatea de a indica mișcările moleculare.

O direcție de studiu cu rezultate de mare valoare o constituie aceea a tehnicilor de dublă rezonanță. Cunoscute sub denumirea de tehnici ENDOR (de la Electron-Nuclear Double Resonance), își au punctul de plecare în lucrarea lui Feher [2]) din 1956 și se referă în esență la efectuarea determinărilor experimentale de rezonanță electronică paramagnetică în următoarele condiții:

— cavitatea rezonantă are o construcție specială;

— puterea cîmpului de microunde poate fi mărită de mai multe ori;

— un generator puternic de frecvență radio de mare întindere și mare putere este legat la bobinele laterale ale cavității rezonante, astfel încît asupra probei acționează un cîmp magnetic alternativ cu frecvența respectivă.

Spectrul ENDOR se obține ca modificare a spectrului RES al probei. Determinările efectuate prin această tehnică permit analiza spectrelor de rezonanță în cazurile în care liniile hiperfine nu pot fi rezolvate în spectrul RES, cînd sînt necesare precizări în legătură cu valorile constantelor de cuplare hiperfină și cînd se urmărește identificarea nucleelor aflate în

---

[1]) McLachlan (*Mol. Physics*, 3, 233 (1960)) a arătat că populația de spin ρ_{μ}^{π} la atomul μ al radicalului, datorată electronilor π, se poate obține cu ajutorul relației: $\rho_{\mu}^{\pi} = C_{j\mu}^{2} + \lambda \sum_{\nu} \pi_{\mu\nu} C_{j\nu}^{2}$, în care $C_{j\mu}$ (ν) reprezintă coeficientul orbitalei atomice μ(ν) în orbitala moleculară j ocupată de electronul necuplat, λ este un coeficient de optimizare (valoarea $\lambda = 1{,}2$ a condus la rezultate corespunzătoare în cazul ionilor hidrocarburilor aromatice), iar $\pi_{\mu\nu}$ reprezintă, în teoria lui Hückel, polarizabilitatea moleculei neutre care are $2n$ electroni π, definită prin relația: $\pi_{\mu\nu} = 4 \sum_{i} \sum_{l} \frac{c_{i\mu} c_{l\mu} c_{i\nu} c_{l\nu}}{m_i - m_l}$. Orbitalele moleculare dublu ocupate se indexează prin i, cele neocupate prin l iar m_k reprezintă coeficientul integralei de schimb în expresia energiei orbitalei moleculare k: $E_k = \alpha + m_k\beta$.

[2]) G. Feher, *Phys. Rev.*, 103' 834 (1956).

interacție magnetică prin determinarea factorului g nuclear și măsurarea constantelor de cuadrupol nuclear [1]). Totodată studiul proceselor de relaxare prin tehnicile ENDOR conduce la concluzii importante privitoare la mecanismele de populare a subnivelelor de energie.

În contrast cu numeroasele cercetări, efectuate mai de mult, referitoare la structura electronică a radicalilor π, la mecanismul de transmisie a densității de spin și a legăturii acestei densități cu despicarea hiperfină [2]), radicalii σ au fost mai amplu studiați în ultimul timp [3]). Radicalii σ se deosebesc de cei π conform simetriei orbitalei moleculare corespunzătoare electronului necuplat: în radicalii π această orbitală moleculară prezintă un plan nodal în care se află nucleele atomilor respectivi, iar în radicalii σ orbitala ocupată de electronul necuplat este o orbitală σ, de cele mai multe ori localizată în moleculă în poziția la care lipsește un atom sau radical. Orbitala σ este constituită în mare măsură din contribuția unei orbitale atomice s. Datorită delocalizării electronului necuplat, radicalii π sînt de regulă mai stabili decît cei σ.

---

[1]) J. E. Wertz, J. R. Bolton, op.cit., cap. 13.

[2]) Pentru studiul unor metal-cetili și radicali heteroaromatici: V. E. Sahini, L. Ciurea, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 689 (1969); M. Hillebrand, O. Maior, V. E. Sahini, E. Volanschi, *J. Chem. Soc. B*, **1969** (6), 755; L. Ciurea, V. E. Sahini, E. Volanschi, *Rev. Roumaine Chim.*, **20**, 1029 (1975); I. Baciu, M. Hillebrand, V. E. Sahini, E. Volanschi, *ibid.*, **21**, 485(1976); A. Gioabă, V. E. Sahini, E. Volanschi, *J.Chem.Soc.* (*Perkin Trans.*) II (**1977**), 529.

[3]) Pentru studiul unor iminoxi-radicali: A. Caragheorgheopol, M. Hartmann, R. Kümmstedt, V. E. Sahini, *Tetrahedron Lett.*, 4161 (1967); A. Caragheorgheopol, V. Gräfe, M. Hartmann, V. E. Sahini, K. Wermann, *ibid.*, 3025 (1970); H. Căldăraru, N. Bărbulescu, L. Ivan, V. E. Sahini, *ibid.*, 3039 (1970); A. Caragheorgheopol, H. Căldăraru, T. Constantinescu, V. E. Sahini, *J.Am. Chem.Soc.*, **93**, 6766 (1971); H. Căldăraru, A. Caragheorgheopol, V. E. Sahini, *J.Magn. Resonance*, **11**, 335 (1973); A. Caragheorgheopol, H. Căldăraru, V. E. Sahini, *Rev. Roumaine Chim.*, **18**, 1497 (1973); H. Căldăraru, A. Caragheorgheopol, M. Moraru, V. E. Sahini, *J. Chem. Phys.*, 646, **79** (1975).

Secțiunea a IV-a

PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE MOLECULELOR. REFRACȚIE. ACTIVITATE OPTICĂ

Informații deosebit de bogate și importante despre structura și proprietățile moleculelor rezultă din acțiunea reciprocă dintre lumină și materie. Dintre numeroasele fenomene care însoțesc această interacție, sînt unele care nu oglindesc structura moleculelor. Astfel, fenomenele de difracție și interferență a luminii vizibile, nu au legătură cu edificiul molecular, spre deosebire de difracția razelor Roentgen care au adus și aduc contribuții de primul ordin la determinarea parametrilor moleculari de structură.

Fenomenele care se produc prin acțiunea luminii asupra materiei pot fi împărțite în două mari grupe. În prima grupă ar intra modificarea proprietăților luminii dar fără ca moleculele să fie aduse într-o nouă stare cuantică (a cărei energie să corespundă frecvenței radiației aplicate). Din această grupă, fundamentale pentru structura moleculară sînt fenomenele de refracție, de împrăștiere a luminii (împrăștiere Rayleigh) și de rotație a planului luminii polarizate (așa-numita activitate optică). Din a doua grupă fac parte fenomenele optice însoțite de modificarea stării cuantice a moleculelor : Ele sînt legate de emisia și absorbția luminii de către molecule.

În această secțiune vor fi abordate proprietățile moleculelor în legătură numai cu fenomenele optice din prima grupă. Tot aici, alături de refracție și activitate optică vor fi tratate unele fenomene apropiate : efectul Kerr, efectul Cotton, efectul Faraday ...

Fenomenele optice din a doua grupă prezintă o importanță deosebită pentru cunoașterea structurii și stării cuantice a moleculelor, a dinamicii particulelor lor constituente (atomi, electroni). Ele formează obiectul capitolelor din secțiunea următoare, intitulată : Spectroscopie moleculară.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XVIII

REFRACȚIA ȘI DISPERSIA LUMINII

Cînd o rază de lumină monocromatică AO trece din vacuum într-un mediu transparent, omogen și isotrop, ea *se refractă*, apropiindu-se de normala N la suprafața de separare a mediului, în care raza își continuă drumul ca rază refractată OB: fig. XVIII—1. Unghiul i dintre raza incidentă și normala N este numit *unghi de incidență*, iar unghiul r dintre normală și raza refractată, *unghi de refracție*. Fenomenul de refracție ascultă de următoarele legi:

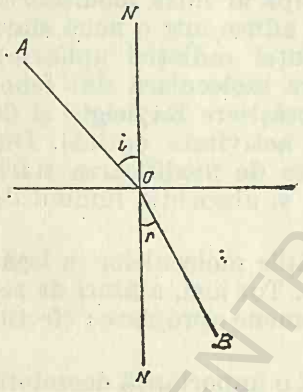


Fig. XVIII — 1. — Refracția luminii.

— Raza incidentă AO, raza refractată OB și normala N se află în același plan.

— Raza incidentă AO și raza refractată OB se află în părți opuse față de normala N.

— Pentru un mediu dat, există un raport constant n între sinusul unghiului de incidență și sinusul unghiului de refracție numit *indice de refracție*:

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n.$$

Experiența arată că indicele de refracție este egal totodată cu raportul dintre viteza de propagare a luminii în vid și viteza de propagare în mediul material considerat. Deoarece $n > 1$ (cu excepția metalelor), urmează că viteza luminii în vid este mai mare decît în mediile materiale. Legile refracției au fost formulate de Snell din Leyda (1620—1625) și publicate de Descartes [1]) în 1637. Ele se pot deduce din teoria undelor luminoase cu ajutorul cunoscutului principiu al lui Huygens.

Valoarea indicelui de refracție al unei substanțe depinde de starea sa fizică, de temperatură și de lungimea de undă a radiației utilizate la determinarea sa. Indicii de refracție ai gazelor rarefiate diferă puțin de unitate; au însă valori sensibil supraunitare pentru lichide și solide.

Fiind constante fizice care caracterizează și diferențiază substanțele, indicii de refracție a numeroși compuși chimici și amestecuri au fost deter-

[1]) R. Descartes, „Discours de la méthode. La Dioptrique," Leyden, 1637.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

minați prin metode experimentale adaptate stării lor de agregare (refractometrice, interferometrice [1]).

Deoarece indicele de refracție variază considerabil cu starea de agregare a unei substanțe date — cu densitatea acesteia — s-a recurs la diferite funcții de indici și de densitate care să păstreze o valoare constantă, caracteristică pentru un individ chimic, independentă de temperatură și starea sa fizică. Astfel, din teoria corpusculară a luminii, dezvoltată de Newton, Laplace a dedus expresia :

$$\frac{n^2 - 1}{\rho} = \text{const.},$$

în care ρ reprezintă densitatea. Experiența nu a confirmat însă valabilitatea generală a acestei ecuații. Beer, Glasstone și Dale [2]) au propus formula empirică

$$\frac{n - 1}{\rho} = \text{const.},$$

care își păstrează valabilitatea numai pentru o singură stare fizică : gazoasă, lichidă.

Cea mai frecvent utilizată formulă pentru refractivitate este ecuația lui Lorentz-Lorenz :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = R,$$

în care M este ponderea moleculară. Mărimea R astfel definită este numită refracție moleculară. Dedusă din legea lui Clausius-Mosotti și teoria electromagnetică a luminii după Maxwell, refracția moleculară, introdusă deja în § V, 4, este singura pe care o vom utiliza în acest capitol.

Deoarece indicele de refracție variază cu lungimea de undă, trecerea unei raze de lumină amestecată (cum este lumina albă obișnuită) printr-un corp refringent adecuat (cum este prisma optică) se descompune în radiațiile monocromatice componente : are loc *dispersia luminii*. De acest fenomen urmează să ne ocupăm mai întîi.

1. TEORIA DISPERSIEI

Dependența indicelui de refracție sau a refracției moleculare de lungimea de undă a luminii este numită *dispersie* iar ecuația care exprimă această dependență constituie o ecuație sau *formulă de dispersie*. Cele mai multe medii refractă mai puternic radiațiile cu lungime de undă mică,

[1]) Pentru descrierea metodelor experimentale și a aparaturii : B. V. Joffe, „Refractometrie pentru chimiști", București, 1958, traducere din l. rusă, p. 31—101 ; 157—177.
J. R. Partington, op.cit., IV, p. 12—21, 23—29, 33—39.

[2]) T. Glasstone și T. Dale, *Phil. Trans.*, **148**, 887 (1858) ; **153**, 317 (1863) ; *Philos. Mag.*, **17**, 222 (1859).

producînd așa-numita *dispersie normală*. Unele medii refractă, în anumite regiuni din spectrul luminos, mai accentuat radiațiile cu lungimi de undă mari, dînd naștere la *dispersia anomală*.

Cele dintîi formule de dispersie au fost deduse din teoria ondulatorie a luminii, pe baza interacției dintre particulele de eter și particulele materiale care constituie mediile optice [1]). Prima din serie este formula de dispersie a lui Cauchy:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \frac{D}{\lambda^6} + \ldots, \qquad \text{(XVIII, 1—1)}$$

în care λ reprezintă lungimea de undă a radiației, iar A, B, ... sînt constante, din care unele negative. Constanta A corespunde indicelui de refracție n_∞ pentru $\lambda \to \infty$. Formula lui Cauchy nu poate reda dispersia anomală și pe domenii largi de lungimi de undă nu redă satisfăcător nici dispersia normală.

Cu mult mai adecuată s-a dovedit formula lui Sellmeier:

$$n^2 = 1 + \Sigma\, a_i \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}, \qquad \text{(XVIII, 1—2)}$$

în care λ_i este lungimea de undă care corespunde unei linii de absorbție, iar a_i o constantă. Ecuația lui Sellmeier acoperă atît dispersia normală cît și anomală. Are însă dezavantajul că $n \to \infty$ cînd $\lambda \to \lambda_i$.

Pentru ca indicele să păstreze valori finite pentru toate lungimile de undă, Ketteler și Helmholtz au introdus un termen de amortizare în ecuația de mișcare a particulelor, ceea ce duce la ecuația:

$$n^2 = 1 + \Sigma\, a_i \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2 + b^2\lambda^2}. \qquad \text{(XVIII, 1—3)}$$

În felul acesta se evită discontinuitatea indicelui cînd $\lambda \to \lambda_i$.

După triumful teoriei electromagnetice a luminii, elaborată de Maxwell, s-a putut edifica teoria clasică a dispersiei, pe care o vom schița în cele ce urmează.

Să considerăm un mol-gram dintr-o substanță, care conține N particule (atomi, molecule). Din cauza interacției dintre particule, la un cîmp exterior aplicat E, acționează asupra unei particule cîmpul interior F diferit de E: § V, 2. Sub acțiunea cîmpului F, particulele se polarizează, devenind dipoli, al căror moment m este dat de (V, 2—7):

$$m = \alpha F, \qquad \text{(V, 2—7)}$$

unde α reprezintă polarizabilitatea particulei. Totodată, din (V, 4—3) rezultă:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N\alpha. \qquad \text{(V, 4—3)}$$

---

[1]) O prezentare în ordine istorică a diferitelor formule și teorii bazate pe eterul luminos: J. R. Partington, op.cit., p. 80—101 și 493—498.

Vom presupune că dintr-o rază de lumină, care trece printr-un mediu optic, acționează asupra electronilor din particulele sale constituente numai vectorul electric $\boldsymbol{F}$, acțiunea vectorului magnetic $\boldsymbol{H}$ putînd fi neglijată. În adevăr forța electrică care solicită un electron este eF, față de care forța magnetică $\frac{v}{o} H$ este neglijabilă din cauza valorii reduse a vitezei electronului v, în comparație cu viteza c a luminii. Cîmpul electric F deplasînd electroni din poziția lor de echilibru iau naștere forțe cvasielastice care tind să-i readucă în pozițiile lor inițiale. În prima aproximație, aceste forțe pot fi presupuse proporționale cu elongațiile corespunzătoare. Pentru un singur electron, forța este de forma : $-kx$, x fiind elongația, iar k o constantă. Cîmpul electric intern F din unda electromagnetică este dat de expresia :

$$F = F_0 e^{2\pi i \nu t},$$

ν fiind frecvența de vibrație, iar F_0 amplitudinea. Forța electrică care acționează asupra unui electron este deci :

$$eF_0 e^{2\pi i \nu t}.$$

Dacă unda electromagnetică este polarizată în direcția x, ecuația de mișcare a electronului ia forma :

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} = -kx + eF_0 e^{2\pi i \nu t}$$

sau :

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} + kx = eF_0 e^{2\pi i \nu t}, \qquad \text{(XVIII, 1—4)}$$

m_0 fiind masa electronului. Este ecuația de mișcare a unei oscilații armonice forțate, a cărei soluție este :[1])

$$x = \frac{eF_0 e^{2\pi i \nu t}}{k - 4\pi^2 m_0 \nu^2}. \qquad \text{(XVIII, 1—5)}$$

Este avantajos să se înlocuiască constanta k prin frecvența proprie a electronului ν_0, dată de cunoscuta ecuație :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0}}.$$

Soluția (XVIII, 1—5) ia atunci forma :

$$x = \frac{eF_0 e^{2\pi i \nu t}}{4\pi^2 m_0 (\nu_0^2 - \nu^2)}. \qquad \text{(XVIII, 1—6)}$$

[1]) Desfășurarea calculelor pentru obținerea soluției : Apendice XIII.

Cum momentul m este egal cu produsul ex, rezultă:

$$m = \frac{e^2 F_0 e^{2\pi i \nu t}}{4\pi^2 m_0(\nu_0^2 - \nu^2)}. \qquad \text{(XVIII, 1—7)}$$

Ținînd seama de (V, 2—7) și de expresia cîmpului intern F, se obține expresia polarizabilității:

$$\alpha = \frac{e^2/m_0}{4\pi^2(\nu_0^2 - \nu^2)}. \qquad \text{(XVIII, 1—8)}$$

Comparînd acest rezultat cu (V, 4—3), se poate scrie:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{Ne^2/m_0}{3\pi(\nu_0^2 - \nu^2)}.$$

Formula obținută corespunde participării la dispersie a unui singur electron din fiecare atom. Dacă în locul unui singur electron participă f electroni, rezultatul precedent devine:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{Nfe^2/m_0}{3\pi(\nu_0^2 - \nu^2)}. \qquad \text{(XVIII, 1—9)}$$

Numărul f este numit *tărie a oscilatorilor*. Frecvența proprie ν_0 este *frecvența de absorbție* a particulei. La această frecvență, energia din raza primară este absorbită complet de oscilator și împrăștiată în toate direcțiile.

Ecuația (XVIII, 1—9) mai poate fi îmbunătățită și extinsă la cazul cînd particula (atomul, molecula) are mai multe linii de absorbție, mai multe frecvențe proprii. La dispersie participă atunci fiecare linie cu o contribuție proporțională cu tăria oscilatorilor. Se obține astfel o formulă generală de dispersie:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{Ne^2/m_0}{3\pi}\sum_i \frac{f_i}{\nu_{0i}^2 - \nu^2}. \qquad \text{(XVIII, 1—10)}$$

În medii rarefiate, cum sînt gazele, indicele de refracție nu diferă sensibil de unitate și $n^2 + 2 \sim 3$. În urma acestei aproximații, formula de dispersie devine

$$n^2 = 1 + \frac{N_1 e^2/m_0}{\pi}\sum_i \frac{f_i}{\nu_{0i}^2 - \nu^2}, \qquad \text{(XVIII, 1—11)}$$

N_1 fiind acum numărul de particule dintr-un cm^3. Punînd în continuare: $n^2 - 1 = (n + 1)(n - 1) = 2(n - 1)$ se ajunge la forma simplificată a dispersiei:

$$n = 1 + \frac{N_1 e^2/m_0}{2\pi}\sum_i \frac{f_i}{\nu_{0i}^2 - \nu^2}, \qquad \text{(XVIII, 1—12)}$$

care reprezintă dispersia indicelui de refracție, dispersia propriu-zisă.

BCU IAȘI CENTRU DE UNIVERSITY LIBRARY

Liniile de absorbție ale substanțelor transparente se găsesc în regiunea ultravioletă din spectru. În vizibil, $\nu < \nu_0$ și deci indicele de refracție $n > 1$. Odată cu creșterea frecvenței ν, diferența $\nu_0^2 - \nu^2$ scade și indicele de refracție crește spre regiunea micilor lungimi de undă : are loc o dispersie normală. Este comportarea sticlelor și lichidelor obișnuite. Cînd frecvența radiației ν depășește frecvența proprie ν_0, indicele de refracție $n < 1$: se produce dispersie anomală. Fenomenul a fost observat pentru prima dată de Christiansen la soluțiile de fuchsină.

În domeniile de absorbție a luminii, $\nu_{0i} = \nu$: termeni din partea dreaptă a ecuațiilor (XVIII, 1—10) și (XVIII, 1—12), refracția moleculară și indicele de refracție ajung la valori infinit de mari. Pentru a evita această „catastrofă de rezonanță", se adaugă în ecuația de mișcare (XVIII, 1—4) un termen de amortizare. Dar prin aceasta, indicele de refracție devine complex (în expresia sa intră și un termen imaginar) iar substanța se comportă, în regiunea de absorbție ca un metal. Nu vom trata acest caz general [1]).

Extrapolînd ecuația (XVIII, 1—10) pentru lungimi de undă infinit de mari, adică făcînd $\nu = 0$ și ținînd seama de (V, 2—8) și (V, 4—3) se obține constanta dielectrică statică :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{Ne^2/m_0}{3\pi} \sum_i \frac{f_i^2}{\nu_{0i}^2}. \qquad \text{(XVIII, 1—13)}$$

Efectuînd extrapolarea în (XVIII, 1—12) rezultă :

$$n_\infty = 1 + \frac{N_1 e^2/m_0}{2\pi} \sum_i \frac{f_i}{\nu_{0i}^2}. \qquad \text{(XVIII, 1—14)}$$

Ecuația (XVIII, 1—12) se poate pune deci sub forma :

$$n = n_\infty + \frac{N_1 e^2/m_0}{2\pi} \sum_i \frac{f_i \nu^2}{\nu_{0i}^2(\nu_{0i}^2 - \nu^2)}. \qquad \text{(XVIII, 1—15)}$$

Pentru tratarea cuanto-mecanică a dispersiei, să considerăm un electron dintr-un atom supus unui cîmp electric dintr-o undă luminoasă monocromatică, liniar polarizată după axa OX. Componenta forței electrice F_x poate fi reprezentată prin ecuația [2]) :

$$F_x = eF_0 \cos 2\pi\nu t.$$

Dacă $U(x, t)$ este potențialul de la care derivă această forță :

$$F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}.$$

Rezultă astfel :

$$U(x, t) = -eF_0 \cos 2\pi\nu t. \qquad \text{(XVIII, 1—16)}$$

---

[1]) Pentru teoria generală a dispersiei : Clemens Schaefer, op.cit., p. 685—702.
[2]) Vol. I, 1, p. 360.

Cîmpul electric din unda luminoasă poate fi privit ca o perturbație iar $U(x, t)$ ca energie de perturbație. Ecuația lui Schrödinger ia atunci forma:

$$[H^0 + U(x, t)]\,\Psi = \frac{ih}{2\pi}\frac{\partial \Psi}{\partial t}, \qquad \text{(XVIII, 1—17)}$$

H^0 fiind hamiltonianul sistemului neperturbat, iar Ψ funcția de unda dependentă de timp. În absența perturbației, $U(x, t) = 0$ și ecuația precedentă devine:

$$H^0\Psi = \frac{ih}{2\pi}\frac{\partial \Psi}{\partial t}, \qquad \text{(XVIII, 1—17')}$$

care admite soluțiile:

$$\Psi_1^0 = \psi_1^0 e^{\frac{2\pi i E_1}{h}t} \ldots \Psi_n^0 = \psi_n^0 e^{\frac{2\pi i E_n}{h}t}.$$

În teoria cuanto-mecanică a dispersiei se admite că electronii nu mai sînt legați de anumite stări cuantice, ca în vechea teorie cuantică, ci, sub acțiunea perturbațiilor externe, ei pot adopta, în trecere, *stări intermediare*, cuprinse între stări staționare singulare. Nefiind staționare, stărilor intermediare nu le revin energii determinate. Pot fi totuși interpretate ca fiind constituite din stările staționare. Soluțiile ecuației perturbate (XVIII, 1—17) pot fi scrise sub forma:

$$\Psi_k = \Psi_k^0 + \sum_j{}' c_j \Psi_j^0$$

sau:

$$\Psi_k = \psi_k^0 e^{\frac{2\pi i E_k}{h}t} + \sum_j{}' c_j \psi_j^0 e^{\frac{2\pi i E_j}{h}t}. \qquad \text{(XVIII, 1—18)}$$

Semnul Σ' indică lipsa termenului $j = k$ din sumă. De data aceasta coeficienții c_j nu mai rămîn constanți ci variază cu timpul ca și $U(x, t)$.

Punînd:

$$x_{lk} = \int \overset{*}{\psi}_l x \psi_k \, d\tau, \qquad \text{(XVIII, 1—19)}$$

produsul ex_{lk} poate fi privit ca moment mediu pentru tranziția $k \to 1$, prin analogie cu momentul mediu $\overline{ex}$, definit prin relația:

$$\overline{ex} = e\int \overset{*}{\psi}_l^0 x \psi_l^0 \, d\tau.$$

Pentru aceeași tranziție $k \to 1$. vom scrie:

$$E_k - E_l = h\nu_{kl}.$$

Coeficienții c_l sînt dați de expresia [1]):

$$c_l = \frac{F_0}{2h} ex_{lk}\left[\frac{e^{2\pi i(\nu_{kl}+\nu)t} - 1}{\nu_{kl} + \nu} + \frac{e^{2\pi i(\nu_{kl}-\nu)t} - 1}{\nu_{kl} - \nu}\right]$$

sau, neglijînd unitatea față de exponențiale:

$$c_l = \frac{F_0}{2h} ex_{lk}\left[\frac{e^{2\pi i(\nu_{kl}+\nu)t}}{\nu_{kl} + \nu} + \frac{e^{2\pi i(\nu_{kl}-\nu)t}}{\nu_{kl} - \nu}\right]. \qquad \text{(XVIII, 1—20)}$$

---

[1]) Pentru calculul coeficienților: Vol. I, 1, p. 362—364.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd expresia coeficienților c în (XVIII, 1 — 18) și însemnînd indicele de însumare prin j ca și în (XVIII, 1—18), se obține funcția de undă Ψ_k:

$$\Psi_k = \left\{ \psi_k^0 + \frac{F_0}{2h} e \sum_j{}' x_{jk} \psi_j^0 \left[\frac{e^{2\pi i \nu t}}{\nu_{kj} + \nu} + \frac{e^{-2\pi i \nu t}}{\nu_{kj} - \nu} \right] \right\} e^{\frac{2\pi i E_k}{h} t}. \qquad \text{(XVIII, 1—21)}$$

Este acum ușor de determinat formula cuanto-mecanică de dispersie. În acest scop se evaluează mai întîi momentul de dipol pentru direcția x:

$$\mu = e \int \overset{*}{\Psi} x \Psi \, d\tau.$$

Înlocuind sub semnul sumă expresiile funcțiilor Ψ și $\overset{*}{\Psi}$ din (XVIII, 1—21) și neglijînd termenii care conțin E_0^2, rezultă:

$$\mu = e \int \overset{*}{\psi}_k^0 x \psi_k \, d\tau + \frac{F_0}{2h} e^2 \int \overset{*}{\psi}_k^0 x \psi_j^0 \cdot x_{jk} \left[\frac{e^{2\pi i \nu t}}{\nu_{kj} + \nu} + \frac{e^{-2\pi i \nu t}}{\nu_{kj} - \nu} + \frac{e^{-2\pi i \nu t}}{\nu_{kj} + \nu} + \frac{e^{2\pi i \nu t}}{\nu_{kj} - \nu} \right] d\tau.$$

Ținînd seamă de definiția factorului x_{jk} din (XVIII, 1—19), aducînd la același numitor termenii din paranteză și reintroducînd funcția cosinus, se obține, din expresia precedentă:

$$\mu = e x_{kk} + 2 \frac{F_0}{h} e^2 \cos 2\pi \nu t \sum_j{}' \frac{\nu_{kj} |x_{jk}|^2}{\nu_{kj}^2 - \nu^2}, \qquad \text{(XVIII, 1—22)}$$

unde $e x_{kk}$ este componenta dipolului sistemului neperturbat. Momentul oscilant adițional μ_i produs de unda luminoasă este deci:

$$\mu_i = \frac{2F_0}{h} e^2 \cos 2\pi \nu t \sum_j{}' \frac{\nu_{kj} |x_{jk}|^2}{\nu_{kj}^2 - \nu^2}. \qquad \text{(XVIII, 1—23)}$$

Formînd acum expresia polarizării totale $N_1 \mu_i$ și divizînd prin cîmpul F rezultă produsul $N_1 \alpha$:

$$\frac{P}{F} = \frac{P}{F_0 \cos 2\pi \nu t} = N_1 \alpha = \frac{2N_1}{h} e^2 \sum_j{}' \frac{\nu_{kj} |x_{jk}|^2}{\nu_{kj}^2 - \nu^2}. \qquad \text{(XVIII, 1—24)}$$

Adoptînd pentru $N_1 \alpha$ aproximația:

$$\frac{n^2 - 1}{3} = \frac{4\pi}{3} N_1 \alpha,$$

rezultatul precedent poate fi scris sub forma:

$$n^2 = 1 + \frac{8\pi N_1}{h} e^2 \sum_j{}' \frac{\nu_{kj} |x_{jk}|^2}{\nu_{kj}^2 - \nu^2}. \qquad \text{(XVIII, 1—25)}$$

Este formula cuanto-mecanică de dispersie. Comparînd formulele (XVIII, 1—25) și (XVIII, 1—11) rezultă următoarea expresie pentru tăria oscilatorilor:

$$f_{jk} = \frac{8\pi^2}{m_0 h} \nu_{kj} |x_{jk}|^2. \qquad \text{(XVIII, 1—26)}$$

Se poate arăta că pentru tăria oscilatorilor f_{jk} este valabilă formula:

$$\sum_j f_{jk} = 1,$$

ca și în teoria clasică.

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

2. POLARIZABILITATEA, ÎN MECANICA CUANTICĂ

Polarizabilitatea α este o proprietate caracteristică a particulelor (a atomilor, moleculelor). Este interesant ca, în continuare, să se stabilească o legătură între polarizabilitate și proprietățile cuanto-mecanice ale acestora. Așa cum rezultă din (XVIII, 1—8) și (XVIII, 1—24) polarizabilitatea α este în general o funcție de frecvență. Este însă suficient să o considerăm pentru cîmpuri electrice externe statice și cvasistatice. La formule corespunzătoare se ajunge făcînd frecvența ν din (XVIII, 1—24) să tindă la zero. Se obține astfel expresia:

$$\alpha_{st.} = \frac{2}{h} \sum_j{}' \frac{e^2 |x_{j1}|^2}{\nu_{j1}}, \qquad \text{(XVIII, 2—1)}$$

în care s-a pus $k = 1$, particulele fiind considerate a se găsi în stare fundamentală. Deoarece la mulți atomi energia de excitare pentru nivele superioare nu diferă mult de energia de excitare a primului nivel, putem înlocui frecvența ν_{j1} prin frecvența $\bar{\nu}_s$, ceva mai mare decît ν_{21}. Expresia (XVIII, 2—1) devine atunci:

$$\alpha = \frac{2e^2}{h\bar{\nu}_s} \sum_j{}' |x_{j1}|^2. \qquad \text{(XVIII, 2—2)}$$

Ținînd seama de semnificarea factorului x_{j1} și observînd că $|x_{j1}|^2 = \overset{*}{x}_{j1} x_{j1} = x_{j1} x_{1j}$, rezultă:

$$\alpha = \frac{2e^2}{h\bar{\nu}_s} \Sigma' \int \overset{*}{\psi}{}_1^0 x \psi_j^0 \, d\tau \int \psi_1^0 x \overset{*}{\psi}{}_j^0 \, d\tau. \qquad \text{(XVIII, 2—3)}$$

Suma Σ' poate fi înlocuită în felul următor:

$$\sum_j{}' \ldots = \int \overset{*}{\psi}{}_1^0 x \left[\sum_j \psi_1^0 \int \psi_1^0 x \overset{*}{\psi}{}_j^0 \, d\tau \right] d\tau. \qquad \text{(XVIII, 2—4)}$$

Se poate arăta [1]) că paranteza din (XVIII, 2—4) este identică cu $x\psi_1^0$; în consecință:

$$\sum_j{}' \ldots = \int \overset{*}{\psi}{}_j^0 x^2 \psi_1^0 \, d\tau.$$

Pentru polarizabilitate se obține astfel formula:

$$\alpha = \frac{2e^2}{h\bar{\nu}_s} \int \overset{*}{\psi}{}_1^0 x^2 \psi_1^0 \, d\tau, \qquad \text{(XVIII, 2—5)}$$

cu mult mai ușor de aplicat decît (XVIII, 2—2). Dacă funcțiile $\overset{*}{\psi}{}_1^0$ și ψ_1^0 au simetrie sferică, expresii identice cu (XVIII, 2—5) rezultă și pentru polarizabilitățile din direcțiile y și z. Înlocuind deplasarea x^2 prin r^2 și corectînd, rezultă:

$$\alpha = \frac{2e^2}{3h\bar{\nu}_s} \int \overset{*}{\psi}{}_1^0 r^2 \psi_1^0 \, d\tau. \qquad \text{(XVIII, 2—6)}$$

În vederea unor aplicații ale acestui rezultat să considerăm un atom cu un singur electron de valență și să presupunem că expresiile energiei atomului de hidrogen își păstrează valabilitatea [2]) adică:

$$E_c = -\frac{1}{2} E_p = -\frac{e^2}{2r}; \qquad E = E_c + E_p = \frac{1}{2} E_p = -\frac{e^2}{2r},$$

---

[1]) A. Eucken, „Lehrbuch der chemischen Physik", Leipzig, 1949, p. 205.
[2]) Vol. I, 1, p. 122.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

E_c fiind energia cinetică a electronului, E_p energia sa potențială, iar r raza medie a atomului. Cum produsul $h\bar{\nu}_s$ este aproximativ egal cu energia totală $-E$, ecuația (XVIII, 2—6) devine:

$$\alpha \approx -\frac{4E_c}{3E}\bar{r}\int \mathring{\psi}_1^0 r^2 \psi_1^0 \, d\tau. \qquad \text{(XVIII, 2—7)}$$

Dar $E_c = -E$ și $-\frac{E_c}{E} = 1$. Deci:

$$\alpha \approx -\frac{4}{3}\bar{r}\int \mathring{\psi}_1^0 r^2 \psi_1^0 \, d\tau. \qquad \text{(XVIII, 2—8)}$$

Integrala fiind egală cu media pătratului razei r, se obțin următoarele rezultate aproximative:

$$\alpha \approx \bar{r}^3, \qquad \alpha \approx \bar{v}_a, \qquad \text{(XVIII, 2—9)}$$

$\bar{v}_a$ fiind volumul mediu al atomului. Prima expresie este identică cu (V, 2—11) dedusă pe baza legii lui Clausius-Mosotti. Este un fapt cu totul remarcabil că semnificarea atribuită polarizabilității de legea lui Clausius-Mosotti este confirmată prin calcule cuanto-mecanice.

În cazul atomului de hidrogen, funcția de undă pentru starea fundamentală [1]) este ($Z = 1$):

$$\psi_1^0 = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

și integrala din (XVIII, 2—8) devine:

$$\frac{4}{a_0^3}\int_0^\infty r^4 e^{-2r/a} \, dr = 3a_0^2. \qquad \text{(XVIII, 2—10)}$$

Din (XVIII, 2—8) rezultă:

$$\alpha \approx 4\bar{r}a_0^2 \approx 4a_0^3.$$

Cum $a_0 = 0{,}523 \cdot 10^{-8}$ cm, se obține $\alpha \sim 5{,}85 \cdot 10^{-25}$; experimental se găsește $6{,}0 \cdot 10^{-25}$. Față de aproximațiile utilizate în calcule, concordanța dintre valoarea calculată a polarizabilității hidrogenului și cea experimentală trebuie considerată satisfăcătoare.

Calcule, cu rezultate acceptabile, au fost efectuate și pentru polarizabilitatea atomilor cu mai mulți electroni [2]).

3. REFRACȚIE ȘI STRUCTURĂ MOLECULARĂ

S-a arătat în § V, 2 că refracția moleculară reprezintă aproximativ volumul real ocupat de moleculele dintr-un mol. Volumul moleculelor compunîndu-se aditiv din volumele atomilor constituenți, este de așteptat

---

[1]) Vol. I, 1, p. 517, Apendice X.
[2]) A. EUCKEN, op.cit., p. 206—209, unde este indicată și o bogată bibliografie.

ca atomilor să li se poată atribui refracții atomice caracteristice, din a căror însumare să rezulte refracția moleculară. Această idee a fost confirmată prin numeroase cercetări, efectuate în a doua jumătate a secolului trecut de Berthelot, Landolt, Brühl, Kanonnikov, Kovalevski, Traube și alții [1]). Ca expresie a refractivității au fost utilizate cu precădere ecuații derivate din formula lui Laplace sau a lui Glasstone și Dale prin multiplicare cu ponderea echivalentă sau moleculară. Refractometria a devenit astfel o metodă optică de bază pentru studiul structurii moleculare, mai ales în chimia organică.

Pentru a pune în evidență caracterul aditiv al refracției moleculare, redăm în tabloul XVIII—1 refracția unor parafine normale și diferența ΔR dintre refracții care corespund la amplificarea termenilor cu gruparea CH_2. Valoarea constantă a diferenței ΔR arată că acestei grupări îi revine o refracție determinată și dovedește aditivitatea refracției moleculare. Pentru desfacerea refracției moleculare în refracții atomice dispunem de ecuațiile:

$$R_{CH_2} = R_C + 2R_H = 4{,}63 \qquad R_{C_nH_{2n+2}} = nR_C + 2nR_H$$

în care R_C și R_H sînt refracțiile atomului de carbon și de hidrogen. Dînd numărului n valori întregi de la 5 la 16 obținem 12 sisteme de ecuații cu cîte 2 necunoscute pe care rezolvîndu-le și luînd media rezultatelor găsim:

$$R_C = 2{,}448 \text{ cm}^3, \qquad R_H = 1{,}091 \text{ cm}^3.$$

TABLOUL XVIII – 1

Refracția moleculară a unor parafine normale. Raza D

Parafina	R_D, cm³	ΔR_D, cm³	Parafina	R_D, cm³	ΔR_D, cm³
C_5H_{12}	25,28		$C_{11}H_{24}$	53,15	
		4,65			4,65
C_6H_{14}	29,93		$C_{12}H_{26}$	57,71	
		4,67			4,56
C_7H_{16}	34,60		$C_{13}H_{28}$	62,41	
		4,57			4,69
C_8H_{18}	39,17		$C_{14}H_{30}$	67,10	
		4,68			4,57
C_9H_{20}	43,85		$C_{15}H_{32}$	71,67	
		4,65			4,60
$C_{10}H_{22}$	48,50		$C_{16}H_{34}$	76,27	

Pentru refracția atomului de oxigen trebuie determinate 3 valori: pentru oxigenul carbonilic (din aldehide, cetone, acizi), hidroxilic (din alcooli) și eteric (din eteri). Refracția oxigenului carbonilic se află scăzînd din refracția unei aldehide refracțiile atomilor de carbon și hidrogen. Spre exemplu, scăzînd din refracția aldehidei acetice $R_D = 11{,}56$ cm³, refracția a două grupe CH_2 ($2 \times 4{,}63$ cm³) rezultă R_D (O carbonilic) = 2,30 cm³. Refracția atomică a oxigenului hidroxilic se poate obține scăzînd din refracția unui acid gras $C_nH_{2n}O''O'$ refracția aldehidei $C_nH_{2n}O''$ sau scăzînd valoarea refracției monoalcoolului C_2H_6O' din refracția glicolului

[1]) Pentru o prezentare în ordine istorică: J. R. Partington, op.cit., p. 42—48; S. S. Batsanov, „Refractometry and Chemical Structure", New York, 1961, traducere din l. rusă, p. 1—19.

$C_2H_6O'_2$. Se găsește, spre exemplu, R(O hidroxilic) = 1,51 cm³. Tot astfel, scăzînd refracția calculată a radicalului $2(CH_2)_nO''$ din refracția esterului alifatic $C_nH_{2n}O''O\ O''C_nH_{2n}$ rezultă refracția atomului de oxigen din eteri: R_D (O din eteri) = 1,67 cm³. Aplicînd procedeul asupra unor combinații adecvate se obțin refracțiile altor atomi: N, Cl, Br, I etc.

Pentru a extinde regula aditivității trebuie să se țină seamă de caracterul nesaturat al unor combinații, datorită prezenței dublelor și triplelor legături dintre atomii de carbon. Refracțiile compușilor care conțin astfel de legături sînt în general mai mari decît cele calculate prin simpla însumare a refracțiilor atomilor constituenți. Refracția etilenei $CH_2=CH_2$, R_D = 10,74 cm³ pe cînd din însumarea atomilor rezultă 9,26 cm³. Diferența de 1,48 cm³ trebuie adăugată la valoarea refracției calculate pentru a regăsi refracția măsurată experimental. Diferența astfel definită se numește *increment de refracție*. Comparînd valoarea experimentală R_D = 28,79 cm³ a dialilului $H_2C=CH-(CH_2)_2-CH=CH_2$ cu cea calculată R_D = 25,59 cm³ rezultă o diferență de 3,20 cm³, revenind un increment de 1,60 cm³ pentru o dublă legătură. Procedînd în același fel se găsește un increment de cca 2,4 cm³ pentru o triplă legătură.

Cel dintîi sistem de refracții atomice, bazate pe o analiză amănunțită a unui bogat material experimental, a fost elaborat de Eisenlohr [1]). Utilizat mulți ani în practica refractometrică, sistemul s-a bucurat de o largă răspîndire. În tabloul XVIII—2 sînt date refracțiile atomice pentru

TABLOUL XVIII – 2

Refracțiile atomice, în cm³

Atomul	R_α λ=6 583Å	R_D λ=5 890Å	R_β λ=4 861Å	R_γ λ=4 361Å	R_∞
C	2,413	2,418	2,438	2,466	2,38
H	1,092	1,100	1,115	1,122	1,06
O =	2,189	2,211	2,247	2,267	2,12
—O— (hidroxil)	1,522	1,525	1,531	1,541	1,515
O< (în eteri)	1,639	1,643	1,649	1,662	1,627
F	0,984	0,997	1,011	1,024	—
Cl	5,933	5,967	6,043	6,101	5,81
Br	8,803	8,865	8,999	9,152	8,58
I	15,757	13,900	14,224	14,520	13,24
= (dubla legătură)	1,686	1,733	1,824	1,893	1,534
≡ (tripla legătură)	2,328	2,398	2,506	2,538	2,101
>N—C	2,309	2,322	2,368	2,397	2,25
—C(C)C	2,475	2,499	2,561	2,603	2,38
(C)—N(C)C	2,807	2,840	2,94	3,00	2,67
N≡(C)	3,054	3,070	3,108	3,129	3,04
—S—	7,63	7,69	7,83	7,98	—

[1]) F. Eisenlohr, *Z. phys. Chem.*, **75**, 585 (1911); **79**, 129 (1912). Sistemul lui Eisenlohr este redat de S. S. Batsanov, op.cit., p. 20—24; B.V. Ioffe, op.cit., p. 196—198.

radiațiile hidrogenului H_α, H_β, H_γ și pentru radiația D a sodiului, frecvent utilizate în cercetările structurale din chimia organică [1]). În ultima coloană sînt date valorile de extrapolare (pentru $\lambda \to \infty$) ale refracțiilor atomice, după Eisenlohr.

Fajans și Knorr [2]) au arătat că avînd în vedere rolul electronilor din straturile exterioare ale atomilor în determinarea legăturii chimice și refracții, rezultă că refracțiile atomice nu pot avea o semnificare fizică simplă. Astfel, refracția atomului de clor dintr-un derivat clorurat provine nu numai din refracția octetului electronic al atomului de clor legat de atomul de carbon ci și din jumătatea refracției legăturii C : Cl. Aditivitatea refracțiilor atomice la hidrocarburile alifatice saturate denotă numai că schimbarea uneia din cele 4 perechi de electroni ai atomului de carbon nu exercită o influență sensibilă asupra perechilor de electroni rămase. Substituind însă atomi de oxigen sau azot, sînt necesare refracții diferite pentru diferitele tipuri de compuși, pentru diferitele legături formate. *Refracțiile de legătură* apar deci ca adevăratele componente fundamentale ale refracției moleculare. Un sistem de refracții de legătură este superior sistemului de refracții atomice deoarece primele oglindesc interacțiile dintre atomi și legăturile lor și conțin astfel unele increment din sistemul refracțiilor atomice.

Noțiunea de refracție de legătură a fost introdusă de Bacinski [3]). O metodă corectă pentru evaluarea refracțiilor de legătură a fost propusă de Denbigh [4]). Refracția unei legături A—X este dedusă din refracția compusului AX_n, divizînd-o prin n. Astfel, refracția R_{C-H} rezultă divizînd refracția metanului $R_{CH_4} = 6{,}60$ cm³ prin 4: $R_{C-H} = \frac{6{,}60}{4} = 1{,}60$. Plecînd de la hidrocarburi superioare se obține valoarea preferabilă $R_{C-H} = 1{,}69$ cm³. Pentru a deduce refracția legăturii C—C se consideră o hidrocarbură saturată C_nH_{2n+2} a cărei refracție poate fi descompusă în suma: $R_{C_nH_{2n+2}} = (n-1)R_{C-C} + (2n+2)R_{C-H}$. Cum R_{C-H} se cunoaște, se poate obține R_{C-C}. Metoda lui Denbigh a fost utilizată pentru a evalua refracțiile de legătură, atît pentru combinații organice cît și organo-metalice. În tabloul XVIII—3 sînt redate valorile cele mai exacte, deduse de Vogel [5]) pentru combinațiile organice. Vogel și colaboratorii săi au stabilit de asemenea regula: Raportul dintre refracția dublei legături și a legăturii simple este constant și egal, în medie, cu 2,3. Regula se poate verifica cu ajutorul datelor din tabloul XVIII—3.

În tabloul XVIII—4 sînt date refracțiile de legătură obținute de Vogel și colaboratorii din refracțiile combinațiilor organo-metalice.

Aditivitatea refracțiilor atomice și de legătură își găsește o largă aplicare în chimia organică ca metodă simplă și eficace pentru verificarea

---

[1]) M. W. Wolkenstein, op.cit., p. 327.
[2]) K. Fajans, C. Knorr, *Ber.*, **59**, 249 (1926).
[3]) A. I. Bacinski, *Izvest.Russ. Akad. Nauk*,. **1**, 11 (1918).
[4]) K. Denbigh, *Trans.Farad. Soc.*, **36**, 936 (1940); B. Vickery, K. Denbigh, ibid., **45**, 61 (1949).
[5]) A. Vogel și colab., *Chemistry and Industry*, 358 (1950); 376 (1951); 19 (1953); 1054 (1954); *J.Chem.Soc.*, 514 (1952); *J.Phys.Chem.*, **58**, 174 (1954).

TABLOUL XVIII – 3

Refracțiile de legătură ale compușilor organici

Legătura	R_D, cm³	Legătura	R_D, cm³
C–H	1,676	C–O metil cetone	3,49
C–C	1,296	C–S	4,61
C–C, în ciclopropan	1,50	C=S	11,91
C–C, în ciclobutan	1,38	C–N	1,57
C–C, în ciclopentan	1,26	C=N	3,75
C–C, în ciclohexan	1,27	C≡N	4,82
C–C aromatic	2,69	N–N	1,99
C=C	4,17	O–H în alcooli	1,66
C≡C	5,87	O–H în acizi	1,80
C–F	1,55	S–H	4,80
C–Cl	6,51	S–S	8,11
C–Br	9,39	S–O	4,94
C–I	14,61	N–H	1,76
C–O în eteri	1,54	N–O	3,43
C–O în acetali	1,46	N=O	4,00
C=O	3,32	N=N	4,12

TABLOUL XVIII – 4

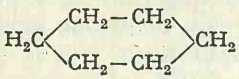
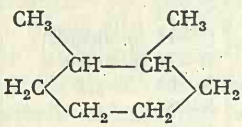
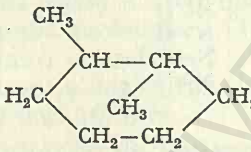
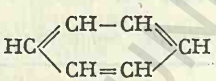
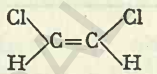
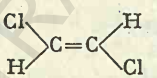
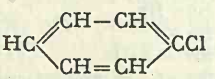
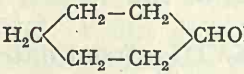
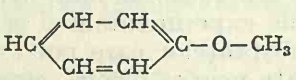
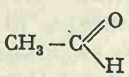
Refracțiile de legătură ale compușilor organo-metalici

Legătura	R_D, cm³	Legătura	R_D, cm³
Si–F	1,7	Ge–N	2,33
Si–Cl	7,11	Ge–O	2,47
Si–Br	10,08	Ge–C	3,05
Si–O	1,80	Ge–H	3,44
Si–N	2,16	Ge–S	7,02
Si–C	2,52	Sn–Cl	8,91
Si–C, în aromatice	2,93	Sn–Br	12,00
Si–H	3,17	Sn–I	17,92
Si–Si	5,89	Sn–O	3,84
Si–S	6,14	Sn–C, în aromatice	3,78
Ge–F	1,3	Sn–C	4,16
Ge–Cl	7,6	Sn–Sn	10,77
Ge–Br	11,1	Pb–C	5,26
Ge–I	16,7	Hg–C	7,21

formulelor de structură. În tabloul XVIII–5 sînt date refracțiile moleculare ale cîtorva substanțe organice, atît determinate experimental cît și calculate cu ajutorul datelor din tablourile de mai sus. Există, în general o bună concordanță între valorile experimentale și calculate. Refracțiile moleculare experimentale ale substanțelor care pot exista în forme tautomere cad între valorile calculate pentru forma cetonică și enolică ceea ce dovedește că ele sînt formate dintr-un amestec al celor două forme. Din studiul variației refracției cu temperatura se poate determina modificarea echilibrului sub influența temperaturii și pot fi evaluate constantele de echilibru. Între izomerii *cis*, *trans* nu se poate face deosebire în calculele refractometrice.

TABLOUL XVIII — 5

Refracția moleculară a cîtorva combinații organice [1])

Substanța	Formula de structură	R_D, cm³ exp.	calc. XVIII—2	calc. XVIII—3
n-Hexan	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	29,93	29,91	29,94
Ciclohexan		27,75	27,71	27,73
Dimetilciclohexan	 *cis*	36,83	36,94	37,03
	 *trans*	37,09		
Benzen		26,15	26,30	26,20
Bromură de etil	CH_3-CH_2Br	19,06	19,20	19,07
Dicloretilenă	 *cis*	20,25	20,69	20,54
	 *trans*	20,56		
Clorbenzen		31,14	31,17	31,03
Alcool etilic	CH_3-CH_2OH	12,78	12,96	12,80
Alcool propilic normal	$CH_3-CH_2-CH_2OH$	17,54	17,58	17,44
Ciclohexanol		29,16	29,23	29,18
Dietileter	$C_2H_5OC_2H_5$	22,51	22,32	22,43
Anisol		32,88	32,57	32,63
Acetaldehidă		11,56	11,45	11,32

[1]) Pentru valorile experimentale au fost utilizate lucrările: J. R. Partington IV, op. cit. p. 55—60; M. W. Wolkenstein, op. cit., p. 329.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL XVIII–5 *(continuare)*

Substanța	Formula de structură	R_D, cm³ exp.	R_D, cm³ calc. XVIII–2	R_D, cm³ calc. XVIII–3
Acetonă	$CH_2=C(OH)-CH_3$ forma enolică $CH_3-C(=O)-CH_3$ forma cetonică	16,11	17,11 16,07	16,91 15,97
Acid acetic	$CH_3C(=O)OH$	12,99	12,97	12,76
Acid butiric *n*	$CH_3-(CH_2)_2-C(=O)OH$	22,22	22,21	22,06
Propilamină *n*	$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$	19,43	19,48	19,41
Izopropilamină	$(CH_3)_2CH-NH_2$	19,59		
Dietilsulfură	$(C_2H_5)_2S$	28,54	28,36	28,57

Cînd legăturile chimice din moleculă se influențează reciproc, refracția moleculară își pierde caracterul aditiv: valoarea experimentală a refracției este atunci sensibil mai mare decît cea calculată. Fenomenul este deosebit de pronunțat la sistemele de duble legături conjugate. Astfel, pentru 2,4-hexadienă $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$ se găsește experimental o refracție moleculară $R_D = 30{,}64$ cm³ în timp ce calculată din refracții atomice sau de legătură ar urma să fie cuprinsă între 28,97 și 28,99 cm³. Diferența dintre valoarea experimentală și calculată se ridică la 1,65 cm³. Această diferență a fost numită de Brühl [1]) *exaltare optică*.

Cînd dublele legături se îndepărtează, influența lor reciprocă dispare și odată cu ea și exaltarea optică. Astfel refracția moleculară a 1,5-hexadienei $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$, $R_D = 28{,}99$, este perfect concordantă cu valorile calculate.

În tabloul XVIII – 6 sînt date exaltările optice pentru cîteva sisteme conjugate și aromatice. În unele cazuri, odată cu mărirea numărului de duble legături conjugate, exaltarea se poate ridica la zeci de cm³. De observat că exaltarea se produce și de tripla legătură, în conjugare cu duble legături sau cu grupe $C=O$. Exaltare deosebit de pronunțată produc triplele legături conjugate. Astfel compusul $C_6H_5-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_5$ prezintă o exaltare de 17,49 cm³.

Exaltarea optică este, probabil, o consecință a creșterii polarizabilității sistemului de electroni care formează legăturile. Așa cum rezultă din tabloul XVIII–6, exaltarea crește cu numărul grupelor conjugate, fără a fi însă proporțională cu acest număr.

[1]) I. Brühl, *Ber.*, **40**, 878 (1907).

TABLOUL XVIII – 6

Exaltările optice ale cîtorva sisteme

Substanța	Exaltarea cm^3	Substanța	Exaltarea cm^3
$H_2C=CH-CH=CH_2$	1,42	Naftalină	2,55
$H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-CH=CH_2$	0,88	Antracen	8,17
$C_2H_5-CH=CH_2$	1,16	Fenantren	5,53
$C_6H_5-CH=CH-CH_3$	1,31	Piren	8,03
$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$	6,20	Difenil	1,80
$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$	15,50		
$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$	24,80		
$H_2C=CH-CH=CH-CH=CH_2$	2,07		

În afară de refracția moleculară se utilizează în chimia organică *dispersia moleculară* care reprezintă diferența refracțiilor moleculare pentru două lungimi de undă:

$$R_\beta - R_\alpha = \left(\frac{n_\beta^2 - 1}{n_\beta^2 + 2} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right)\frac{M}{d}, \quad \text{(XVIII, 3–1)}$$

indicii α și β raportîndu-se la radiațiile hidrogenului $H_\alpha(\lambda = 6\,583$ Å) și $H_\beta(\lambda = 2\,438$ Å).

Aditivitatea refracției moleculare se extinde nemijlocit asupra dispersiei moleculare. În mod analog cu refracțiile atomice și de legătură se calculează dispersii atomice, incremente și dispersii de legătură[1]). Dispersia moleculară are valori deosebit de mari pentru combinațiile aromatice și pentru sistemele cu duble legături conjugate.

De menționat, în încheiere, aplicațiile măsurătorilor refractometrice la analiza amestecurilor de lichide organice. Metoda se bazează pe faptul că refracția moleculară a unui amestec, în care interacțiile moleculare sînt neglijabile, se compune aditiv din suma refracțiilor moleculare ale componentelor amestecului. În locul refracției moleculare este de preferat, în acest caz, refracția specifică R:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{1}{\rho},$$

[1]) O tabelă de dispersii pentru unele elemente și combinații organice este dată de JOFFE op.cit., p. 196.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

care se bucură de aceeași proprietate, din care însă lipsind greutatea moleculară, este direct accesibilă măsurătorilor experimentale.

Fie un amestec din n componente ale căror refracții specifice sînt $R_1, R_2 \ldots R_n$; fie $x_1, x_2 \ldots x_n$ fracțiile lor molare. Conform regulii aditivității, putem scrie:

$$x_1R_1 + x_2R_2 + \ldots + x_nR_n = R, \qquad \text{(XVIII, 3—2)}$$

R fiind refracția specifică a amestecului, determinată experimental. Pe de altă parte, prin definiție:

$$x_1 + x_2 + \ldots + x_n = 1. \qquad \text{(XVIII, 3—3)}$$

Dispunem astfel de două ecuații din care putem deduce două din fracțiile molare dacă cele n refracții specifice și $n-2$ fracții molare sînt cunoscute.

Pentru un amestec binar, ecuațiilor precedente le revin expresiile:

$$x_1R_1 + x_2R_2 = R, \qquad \text{(XVIII, 3—4)}$$

$$x_1 + x_2 = 1, \qquad \text{(XVIII, 3—5)}$$

din care rezultă:

$$x_1 = \frac{R - R_2}{R_1 - R_2}, \quad x_2 = \frac{R_1 - R}{R_1 - R_2}. \qquad \text{(XVIII, 3—6)}$$

Cunoscînd refracțiile specifice R_1 și R_2 și măsurînd refracția specifică R a amestecului, dispunem de datele necesare pentru determinarea compoziției acestuia.

4. REFRACȚIA IONILOR

Dintre combinațiile anorganice, cele mai accesibile probleme structurale sînt ridicate de combinațiile ionice. Deoarece ionii lor constituenți au învelișuri electronice de sine stătătoare urmează să le revină refracții proprii, din a căror însumare să rezulte refracția moleculară a combinațiilor. Compunerea aditivă a refracției moleculare a unei combinații ionice din refracțiile ionilor săi rezultă din date experimentale. Astfel între refracțiile moleculare ale cristalelor unor halogenuri alcaline cu un ion comun, de forma Me_1X, Me_2X sau MeX_1, MeX_2 (Me = metal alcalin, X = halogen) există o diferență constantă, independentă de natura ionului comun. În tabloul XVIII — 7 sînt date pe verticală atît refracțiile moleculare ale halogenurilor cît și diferențele dintre refracțiile halogenurilor cu cation comun iar pe orizontală diferențele dintre refracțiile celor cu anion comun. În tablou este marcată și semnificarea diferențelor. Diferențele constante arată că ionii la care ele se referă își păstrează refracții proprii în combinațiile la care ei participă.

TABLOUL XVIII — 7

Refracțiile moleculare ale unor halogenuri alcaline solide și diferențele dintre ele

	F	$R_{Cl^-} - R_{F^-}$	Cl	$R_{Br^-} - R_{Cl^-}$	Br	$R_{I^-} - R_{Br^-}$	I
Na	3,02	5,50	8,52	3,04	11,56	5,51	17,07
$R_{K^+} - R_{Na^+}$	2,15		2,33		2,42		2,68
K	5,17	5,68	10,85	3,13	13,98	5,77	19,75
$R_{Rb^+} - R_{K^+}$	1,57		1,70		1,80		1,96
Rb	6,74	5,81	12,55	3,23	15,78	5,93	21,71
$R_{Cs^+} - R_{Rb^+}$	2,77		2,70		2,68		2,56
Cs	9,51	5,74	15,25	3,21	18,46	5,91	24,27

De menționat că o regularitate identică verifică refracțiile moleculare ale halogenurilor alcaline topite care reprezintă veritabile lichide ionice [1]).

Aceeași regularitate se regăsește și la soluțiile apoase ale acestor halogenuri, așa cum reiese din date reproduse în tabloul XVIII — 8, întocmit în același fel ca și tabloul precedent. Valorile refracțiilor moleculare sînt valori de extrapolare, pentru diluții infinite în care interacțiile ionilor sînt cu totul neglijabile. De aceea diferențele dintre refracții sînt mult mai constante decît în cristale în care interacțiile ionice fiind deosebit de puternice, refracția unui ion se resimte la trecerea dintr-o halogenură în alta.

TABLOUL XVIII — 8

Refracțiile moleculare ale unor halogenuri alcaline disolvate și diferențele dintre ele

	Cl	$R_{Br^-} - R_{Cl^-}$	Br	$R_{I^-} - R_{Br^-}$	I
K	11,31	3,60	14,91	6,61	21,52
$R_{Rb^+} - R_{K^+}$	1,64		1,54		1,44
Rb	12,85	3,60	16,45	6,61	23,06
$R_{Cs^+} - R_{Rb^+}$	2,75		2,75		2,74
Cs	15,60	3,60	19,20	6,60	25,80

Din datele experimentale prezentate mai sus rezultă că ionilor din combinațiile heteropolare le revin *refracții ionice* caracteristice care întrunesc proprietățile unor constante fizice tot atît de importante ca și razele sau volumele ionice. Refracțiile individuale ale ionilor nu decurg nemijlocit din refracțiile moleculare fiindcă acestea dau numai suma refracțiilor ionilor componenți. Pentru a deduce refracțiile ionice din măsurători refractometrice este necesară completarea regulii aditivității cu o altă relație, cu conținut teoretic, între refracțiile ionilor.

[1]) G. Janz, „Molten Salts Handbook", New York — London, 1967, p. 91.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Primul sistem de refracții ionice a fost elaborat de Wasastjerna [1]) și se bazează pe ideea că polarizabilitatea și refracția ionului de hidrogen trebuie să fie nule deoarece acest ion nu posedă înveliș electronic. În aceste condiții, din ecuații de aditivitate:

$$R_{MeX} = R_{Me^+} + R_{X^-}; \quad R_{HX} = R_{X^-} + R_{H^+}$$

și relația suplimentară:

$$R_{H^+} = 0$$

rezultă ecuații de forma:

$$R_{MeX} - R_{HX} = R_{Me^+}$$

care permit determinarea refracției ionice a cationilor Me^+. În aceste ecuații R_{MeX} și R_{HX} reprezintă refracții moleculare ale halogenurilor alcaline și ale hidracizilor corespunzători. Pentru NaCl și HCl, spre exemplu, se obține:

$$R_{NaCl} - R_{HCl} = 0{,}74.$$

Valoarea refracției ionului Na^+ este deci 0,74 cm^3. Repetînd convenabil prima din ecuațiile de aditivitate de sus pentru combinațiile heteropolare se poate obține, din valorile experimentale ale refracțiilor moleculare, un sistem complet de refracții ionice [2]).

Refracțiile ionice deduse de Wasastjerna nu pot fi acceptate deoarece relația suplimentară utilizată ($R_{H^+} = 0$) nu corespunde realității. În adevăr, în soluțiile acide, cationul de hidrogen nu există ca simplu proton H^+ ci ca ion hidroxoniu H_3O^+, a cărui refracție nu poate fi nulă.

TABLOUL XVIII — 9

Ionii adiacenți gazelor rare

	He	Li^+
F^-	Ne	Na^+
3	4	5
Cl^-	A	K^+
4	5	6
Br^-	Kr	Rb^+
7	8	9
I^-	X	Cs^+

Prima încercare reușită de a deduce refracțiile ionice din valorile experimentale ale refracțiilor moleculare o datorăm lui Fajans și Joos [3]). Procedeul aplicat se bazează pe legătura dintre valorile refracțiilor gazelor rare (cunoscute) și refracțiile ionice (necunoscute) ale halogenilor și metalelor alcaline adiacente, din sistemul lui Mendeleev de clasificare a elementelor. Această legătură este exprimată prin regula potrivit căreia raportul dintre refracțiile ionilor și atomilor izosteri *se atenuează* odată cu creșterea sarcinilor lor nucleare. Utilizînd tabloul XVIII—9, regula atenuării raportului refracțiilor ionice și atomice poate fi exprimată prin inegalități de forma:

$$\frac{R_{F^-}}{R_{Ne}} > \frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}}, \qquad \text{(XVIII, 4 — 1)}$$

[1]) I. Wasastjerna, *Z.phys. Chem.*, **101**, 193 (1922).

[2]) Cîteva refracții ionice din sistemul lui Wasastjerna sînt reproduse de S. S. Batsanov, op.cit., p. 47.

[3]) K. Fajans, *Naturwiss.*, **10**, 165(1923); K. Fajans, G. Joos, *Z.Physik*, **23**, 1 (1924).

în care R reprezintă refracția atomică sau ionică a atomului sau ionului consemnat în indice. De asemenea:

$$\frac{R_{F^-}}{R_{Ne}} > \frac{R_{Cl^-}}{R_A} \ldots \text{ sau } \frac{R_{Cl^-}}{R_{F^-}} < \frac{R_A}{R_{Ne}} \qquad \text{(XVIII, 4 — 2)}$$

$$\frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}} > \frac{R_A}{R_{K^+}} \ldots \text{ sau } \frac{R_{K^+}}{R_{Na^+}} > \frac{R_A}{R_{Ne}}$$

Deci

$$\frac{R_{Cl^-}}{R_{K^+}} < \frac{R_A}{R_{Ne}} < \frac{R_{K^+}}{R_{Na^+}} \qquad \text{(XVIII, 4 — 3)}$$

Fajans și Joos utilizează valorile experimentale ale fluorurii de sodiu (tabloul XVIII — 7) și a neonului, pentru care:

$$R_{Na^+} + R_{F^-} = R_{NaF} = 3{,}02 \text{ cm}^3; \; R_{Ne} = 1{,}00 \text{ cm}^3.$$

Conform primei inegalități:

$$\frac{R_{F^-}}{R_{Ne}} > \frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}} \text{ sau } \frac{R_{NaF} - R_{Na^+}}{R_{Ne}} > \frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}}; \; \frac{3{,}02 - R_{Na^+}}{1{,}00} > \frac{1{,}00}{R_{Na^+}}.$$

Din ultima inegalitate se obține:

$$R_{Na^+} > 0{,}38 \text{ cm}^3.$$

Este limita inferioară a valorii refracției ionice a sodiului. Deoarece $R_{Na^+} < R_{Ne}$, rezultă:

$$1{,}00 > R_{Na^+} > 0{,}38.$$

Pentru a îngusta limitele între care se află R_{Na^+}, să comparăm refracțiile fluorurii de sodiu și de potasiu (tabloul XVIII — 7):

$$R_{KF} - R_{NaF} = R_{K^+} - R_{Na^+} = 2{,}15;$$

$$R_{K^+} = 2{,}15 + R_{Na^+} < 2{,}15 + Ne = 3{,}15.$$

Refracția moleculară a argonului fiind egală cu 4,20 cm³:

$$\frac{R_A}{R_{K^+}} > \frac{4{,}20}{3{,}15} = 1{,}333.$$

Comparînd acest rezultat cu (XVIII, 4 — 3) se obține:

$$\frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}} > \frac{R_A}{R_{K^+}} > 1{,}333 \text{ sau } \frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}} > 1{,}333; \; \frac{1{,}00}{R_{Na^+}} > 1{,}333.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Adică :

$$R_{Na^+} < 0{,}75.$$

În consecință :

$$0{,}38 < R_{Na^+} < 0{,}75.$$

Considerînd aceste limite suficient de apropiate, se poate accepta media valorilor limită ca refracție ionică a sodiului :

$$R_{Na^+} = 0{,}56 \text{ cm}^3.$$

Considerațiile precedente sînt riguros valabile pentru starea gazoasă a ionilor. Pentru a putea utiliza măsurătorile refractometrice efectuate în soluții, Fajans și Joos admit că la elementele halogene și alcaline superioare nu pot exista diferențe refractometrice apreciabile între ionii gazoși și cei din soluție. Luînd R_{Na^+} ca bază și aplicînd convenabil regula aditivității la valorile experimentale ale refracțiilor moleculare, se pot determina refracțiile ionice ale altor ioni și constitui astfel sistemul de refracții ionice.

Metoda aplicată de Fajans și Joos este afectată de vizibile incertitudini. Astfel, limitele între care este încadrată refracția ionului de bază R_{Na^+} sînt relativ îndepărtate. În al doilea rînd, alegerea fluorurii de sodiu ca substanță ionică de bază este cu totul neindicată. În adevăr, în soluții apoase ionul Na^+ se hidratează ușor iar ionul F^- are tendința să formeze ioni complecși de forma $[NaF_x]^{(x-1)-}$. Alegerea unor halogenuri alcaline superioare se impune fiindcă numai la ioni superiori (cu greutate atomică mare) poate fi neglijată diferența dintre refracțiile lor din soluții și din starea gazoasă.

Pentru determinarea refracțiilor ionice din măsurători refractometrice în soluții a fost propusă altă metodă de aplicare a principiului atenuării refracțiilor ionilor în care sînt ocolite obiecțiunile formulate înainte [1]). După această metodă, ecuația (XVIII, 4 — 3) este înlocuită prin ecuațiile :

$$\frac{R_{Br^-}}{R_{Cl^-}} = \rho_1 - \delta, \quad \frac{R_{Rb^+}}{R_{K^+}} = \rho_1 + \varepsilon,$$

$$\frac{R_{I^-}}{R_{Br^-}} = \rho_2 - \delta, \quad \frac{R_{Cs^+}}{R_{Rb^+}} = \rho_2 + \varepsilon, \qquad \text{(XVIII, 4 — 4)}$$

în care :

$$\rho_1 = \frac{R_K}{R_A}, \quad \rho_2 = \frac{R_X}{R_{Kr}}.$$

Refracțiile celor trei gaze rare (pentru radiația D a sodiului) fiind $R_A = 4{,}20$ cm^3, $R_{Kr} = 6{,}44$ cm^3, $R_X = 10{,}42$ cm^3, rezultă : $\rho_1 = 1{,}5333$ și $\rho_2 = 1{,}6180$. Corecțiile δ și ε pentru halogenurile superioare sînt numere mici, totodată $\varepsilon < \delta$.

Din cei 4 anioni și 4 cationi din (XVIII, 4 — 4) se pot forma următoarele halogenuri alcaline : KCl, KBr, RbCl, RbBr, RbI, CsBr, CsI.

[1]) I. G. Murgulescu, Buletinul științific al Academiei R.P.R. A.I, nr. 9, p. 1 (1949).

Dintre acestea, refracțiile următoarelor trei halogenuri conțin toți 6 ioni constituenți:

$$R_{KCl} = R_{K^+} + R_{Cl^-},$$

$$R_{RbBr} = R_{Rb^+} + R_{Br^-}, \qquad \text{(XVIII, 4 — 5)}$$

$$R_{CsI} = R_{Cs^+} + R_{I^-}.$$

Împreună cu ecuațiile (XVIII, 4 — 4) ajungem la 7 ecuații cu 8 necunoscute: refracția celor 6 ioni (K^+, Rb^+, Cs^+, Cl^-, Br^-, I^-) și numerele δ și ε. Utilizînd relația [1]) dintre polarizabilitatea α și sarcina efectivă $\overset{*}{Z}$:

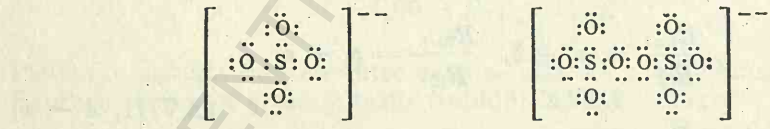
$$\alpha = c_\alpha \overset{*}{Z}^{-m}, \qquad \text{(XVIII, 4 — 6)}$$

m fiind exponent mai mare decît trei, iar c_α o constantă, se poate stabili o legătură între δ și ε. Trecînd peste detaliile de calcul, redăm rezultatul final:

$$\varepsilon = 0{,}78\ \delta. \qquad \text{(XVIII, 4 — 7)}$$

Eliminînd corecția ε cu ajutorul acestei relații rămîn expresiile (XVIII, 4 — 4) și (XVIII, 4 — 5) care formează un sistem de 7 ecuații cu 7 necunoscute pe care rezolvîndu-l se obțin simultan refracțiile celor 6 ioni: K^+, Rb^+, Cs^+ și Cl^-, Br^-, I^- care pot servi la fundamentarea unui sistem de refracții ionice. Rezultatele astfel obținute sînt cu circa 0,1 — 0,2 cm³ mai mari pentru cationi și cu aceeași valoare mai mici pentru anioni decît refracțiile ionice deduse de Fajans și Joos.

O altă metodă de determinare a refracțiilor ionice din date experimentale se bazează pe compararea refracțiilor moleculare ale sărurilor provenite de la anioni care stau în raport de polimerie [2]) sau reprezintă trepte diferite de valență[3]). Astfel, singura diferență dintre structura electronică a ionilor SO_4^{--} și $S_2O_8^{--}$ constă, așa cum rezultă din schemele ală-



turate, din înlocuirea unei perechi exterioare de electroni prin perechea de electroni care formează puntea între cei doi atomi de oxigen care caracterizează percombinația. Valoarea refracțiilor depinzînd numai de refracțiile electronilor din învelișurile exterioare (32 la ionul SO_4^{--} și 60 la ionul $S_2O_8^{--}$) și ale electronilor din învelișurile interioare (n pentru SO_4^{--} și $2n$ pentru $S_2O_8^{--}$) putem scrie:

$$R_{SO_4^{--}} = 32r_e + \Sigma n_i r_i,$$

$$R_{S_2O_8^{--}} = 60r_e + 2\Sigma n_i r_i + 2r_p, \qquad \text{(XVIII, 4 — 8)}$$

[1]) M. Born, W. Heisenberg, *Z. Physik*, **23**. 388 (1924).

[2]) I. G. Murgulescu, E. Lațiu, *Buletinul științific al Academiei R.P.R.*, A IV, 409 (1952).

[3]) I. G. Murgulescu, V. E. Sahini, *Studii și cercetări de chimie*, VII, 15 (1959).

BCU IAȘI FIRST LIBRARY

r_e reprezintă refracția unui electron din învelișurile exterioare, iar r_i a unui electron din învelișurile interioare; r_p este refracția unui electron din puntea peroxidică. Formînd raportul refracțiilor celor doi anioni, rezultă succesiv:

$$\frac{R_{S_2O_8^{--}}}{R_{SO_4^{--}}} = \frac{60r_e + 2\Sigma n_i r_i + 2r_p}{32r_i + \Sigma n_i r_i} = 1{,}875 + \frac{0{,}125\,\Sigma n_i r_i + 2r_p}{32r_e + \Sigma n_i r_i} =$$

$$= 1{,}875 + \frac{0{,}125\,\Sigma n_i r_i + 2r_p}{R_{SO_4^{--}}}. \qquad \text{(XVIII, 4—9)}$$

Pentru a evalua suma $\Sigma n_i r_i$ s-a folosit relația (XVIII, 4 — 6) în care $m = 4$; refracția atomică a heliului ($R_{He} = 0{,}50$ cm^3) pentru stratul K și refracția atomică a neonului ($R_{Ne} = 1{,}00$ cm^3) pentru straturile ($K + L$) ale sulfului. Trecînd peste detaliile de calcul, menționăm rezultatele:

$$R_{\text{strat } K} = 0{,}002 \text{ cm}^3, \quad R_{\text{strat}(K+L)} = 0{,}027 \text{ cm}^3.$$

Deci, pentru anionul sulfuric: $\Sigma n_i r_i = 4R_K + R_{K+L} = 0{,}035$ cm^3. Contribuția refractometrică a electronilor din straturile interioare este deci foarte mică.

Pentru a evalua refracția r_p s-au comparat refracțiile molare ale apei și apei oxigenate. Raportînd și aici refracțiile R_{H_2O} și $R_{H_2O_2}$ la straturile de electroni, se obțin ecuațiile:

$$R_{H_2O} = 8r_e + R_{\text{strat } K}; \quad R_{H_2O_2} = 12r_e + 2r_p + 2R_{\text{strat } K}.$$

Eliminînd refracția r_e a electronului din stratul exterior, și rezolvînd în raport cu $2r_p$ rezultă:

$$2r_p = R_{H_2O_2} - \frac{3}{2}R_{H_2O} - \frac{1}{2}R_{\text{strat } K} \sim R_{H_2O_2} - \frac{3}{2}R_{H_2O}.$$

Cum la 25°C, $R_{H_2O} = 3{,}70$ cm^3, $R_{H_2O_2} = 5{,}80$ cm^3, pentru radiația D a sodiului, se obține valoarea corecției $2r_p$:

$$2r_p = 0{,}25 \text{ cm}^3.$$

În urma acestor rezultate, termenul corectiv din (XVIII, 4 — 9) devine:

$$0{,}125\ \Sigma n_i r_i + 2r_p = 0{,}254\ \text{cm}^3.$$

Introducînd acest rezultat în (XVIII, 4 — 9) se obține ecuația:

$$\frac{R_{S_2O_8^{--}} - 0{,}254}{R_{SO_4^{--}}} = 1{,}875. \qquad \text{(XVIII, 4 — 10)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Efectuînd măsurătorile refractometrice pentru $(NH_4)_2SO_4$ și $(NH_4)_2\ S_2O_8$ și aplicînd regula aditivității, se poate scrie:

$$R_{(NH_4)_2SO_4} = R_{SO_4^{--}} + 2R_{NH_4^+},$$

$$R_{(NH_4)_2S_2O_8} = R_{S_2O_8^{--}} + 2R_{NH_4^+}.$$

Formînd diferențe dintre cele două refracții moleculare rezultă ecuația:

$$R_{S_2O_8^{--}} - R_{SO_4^{--}} = R_{(NH_4)_2S_2O_8} - R_{(NH_4)_2SO_4}, \qquad \text{(XVIII, 4 — 11)}$$

care împreună cu (XVIII, 4 — 10) formează un sistem de două ecuații cu două necunoscute $R_{S_2O_8^{--}}$ și $R_{SO_4^{--}}$, în raport cu care poate fi rezolvat. Experimental se găsește $R_{(NH_4)_2S_2O_8} = 36{,}40$ cm^3, $R_{(NH_4)_2SO_4} = 23{,}40$ cm^3 de unde rezultă:

$$R_{SO_4^{--}} = 14{,}57 \text{ cm}^3,\ R_{S_2O_8^{--}} = 27{,}57 \text{ cm}^3,\ R_{NH_4^+} = 4{,}41 \text{ cm}^3.$$

Aceste rezultate pot fi de asemenea utilizate pentru constituirea unui sistem de refracții ionice.

În ultima metodă au fost comparate refracțiile moleculare ale cianurilor complexe $[Fe(CN)_6]K_4$ și $[Fe(CN)_6]K_3$. În $[Fe(CN)]_6^{----}$ atomul central are în exterior 14 electroni și 12 electroni cu dublă apartenență proveniți de la liganzi; în ionul $[Fe(CN_6)]^{---}$ atomul central are 13 electroni exteriori și 12 cu dublă apartenență. Însemnînd prin R_c refracția unui ligand, presupusă aceeași în ambii anioni complecși, se poate scrie consecutiv:

$$\frac{R_{[Fe(CN)_6]^{----}}}{R_{[Fe(CN)_6]^{---}}} = \frac{\left(14 + \frac{12}{2}\right) r_e + 6R_c}{\left(13 + \frac{12}{2}\right) r_e + 6R_c} = \frac{20r_e + 6R_c}{19r_e + 6R_c} = 1{,}052. \qquad \text{(XVIII, 4 — 12)}$$

Din relațiile de aditivitate:

$$R_{[Fe(CN)_6]K_4} = R_{[Fe(CN)_6]^{----}} + 4R_{K^+}, \qquad \text{(XVIII, 4 — 13)}$$

$$R_{[Fe(CN)_6]K_3} = R_{[Fe(CN)_6]^{---}} + 3R_{K^+},$$

rezultă ecuația:

$$4R_{[Fe(CN)_6]K_3} - 3R_{[Fe(CN)_6]K_4} = 4R_{[Fe(CN)_6]^{---}} - 3R_{[Fe(CN)_6]^{----}}, \qquad \text{(XVIII, 4 — 14)}$$

în care refracțiile celor două cianuri complexe fiind determinate experimental, ecuațiile (XVIII, 4—12) și (XVIII, 4 — 14) pot fi rezolvate în raport cu refracțiile celor doi ioni complecși. Se obțin rezultatele $R_{[Fe(CN)_6]^{---}} = 53{,}95$ cm^3. $R_{[Fe(CN)_6]^{----}} = 56{,}74$ cm^3, $R_{K^+} = 2{,}37$ cm^3.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL XVIII— 10

Refracțiile individuale ale cîtorva ioni (în soluție apoasă)
$T = 25°C$

Ionul	Refracția ionică cm³		Ionul	Refracția ionică cm³		Ionul	Refracția ionică cm³	
	Metodele descrise	După Fajans		Metodele descrise	După Fajans		Metodele descrise	După Fajans
Na^+	0,41	0,20	F^-	2,41	2,60	SO_4^{--}	14,57	14,72
K^+	2,45	2,25	Cl^-	8,86	9,06	$S_2O_8^{--}$	27,58	—
Rb^+	3,99	3,79	Br^-	12,46	12,66	NO_3^-	10,80	11,01
Cs^+	6,74	6,54	I^-	19,07	19,22	ClO_4^-	13,03	13,24
NH_4^+	4,41	4,31				$[Fe(CN)_6]^{---}$	53,95	—
Ba^{++}	4,76	4,37				$[Fe(CN)_6]^{----}$	56,74	—
Zn^{++}	0,76	0,61						

După ultimele trei metode descrise mai sus se obțin refracții ionice perfect comparabile. În tabloul XVIII — 10 sînt date refracțiile individuale pentru raza D, ale cîtorva ioni deduse pe baza refracțiilor ionice obținute după aceste metode precum și refracțiile ionice corespunzătoare din sistemul lui Fajans. Așa cum se remarcă mai sus, refracțiile ionice ale cationilor, obținute după metodele descrise, sînt cu 0,1—0,2 cm³ mai mari și cu aceeași valoare mai mici refracțiile anionilor decît refracțiile ionice propuse de Fajans.

În afară de metodele experimentale de determinare a refracțiilor ionice, descrise mai înainte, au fost elaborate, în același scop, mai multe metode teoretice de calcul. Astfel, în metoda propusă de Born și Heisenberg[1]) se deduce polarizabilitatea α a ionilor și atomilor din corecțiile spectrale Rydberg-Ritz de la care se trece apoi la refracția ionică sau atomică, cu ajutorul formulei (V, 4 — 3).

Ecuația (XI, 2 — 8) dedusă de Kirkwood și Vinti permite deducerea polarizabilității α din susceptibilitatea magnetică atomică; din valoarea acesteia se evaluează apoi refracția ionică ca și în metoda precedentă.

Pentru ioni și atomi superiori, Pauling [2]) a stabilit formula:

$$R = 0{,}0470\, n^4(15n^2 + 21) \sum_i{}' \overset{*}{Z}_i^{-4},$$

în care n este numărul cuantic principal al învelișului extern de electroni iar sarcina nucleară efectivă $\overset{*}{Z}$ se referă la fiecare electron.

O metodă de calcul al refracțiilor ionice din razele ionilor a propus Kordes [3]). Refracția ionică este dată de expresia:

$$R = A(r\overset{*}{Z}^{2/n-1})^{4/5},$$

în care r este raza ionului iar $\overset{*}{Z}$ sarcina nucleară efectivă; A este o constantă egală cu 0,603 pentru ionii cu înveliș electronic de gaz rar și egală cu 1,354 pentru ionii cu înveliș electronic diferit.

[1]) M. Born, W. Heisenberg, *Z. Physik*, **23**, 388 (1924).
[2]) L. Pauling, *Proc. Roy. Soc.*, **A 144**, 196 (1927).
[3]) E. Kordes, *Z. phys. Chem.*, **B44**, 249, 327 (1939); **48**, 91 (1940).

Au fost elaborate și alte teorii pentru evaluarea refracțiilor ionice care se bucură însă de o circulație mai restrînsă [1]). Toate teoriile menționate duc la rezultate concordante cu cele obținute prin metode experimentale.

În încheiere să menționăm și un sistem de refracții ionice pentru starea cristalină. Alegînd ca bază dintre ionii monovalenți K^+ și Ca^{++}, Ba^{++} dintre ionii bivalenți, Bokii și Batsanov [2]) au elaborat pentru starea cristalină, sistemul de refracții ionice din tabloul XVIII — 11. Comparînd aceste date cu cele din tabloul XVIII — 10 se vede că refracțiile ionilor NO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{--} păstrează aproape aceleași valori la trecerea din soluție în starea cristalină.

TABLOUL XVIII — 11

Refracții ionice pentru starea cristalină

Ionul	R_D	R_∞	Ionul	R_D	R_∞	Ionul	R_D	R_∞
F^-	2,88	2,81	NO_2^-	8,95	8,63	SCN^-	16,45	15,56
Cl^-	8,60	8,30	NO_3^-	10,61	10,14	O^{--}	6,28	6,00
Br^-	11,79	11,30	ClO_4^-	13,61	12,91	S^{--}	13,40	12,82
I^-	17,57	16,66	SO_4^{--}	14,57	14,25	NH_4^+	4,06	3,82

Faptul este datorat stabilității stratului lor electronic exterior grație căreia nu se deformează sensibil sub acțiunea cîmpului electric creat de cationii din rețeaua cristalină. Refracțiile ionice ale halogen-ionilor, dimpotrivă, variază sensibil la trecerea din soluție în stare cristalină; învelișurile lor electronice exterioare sînt ușor deformabile sub influența cîmpului electric al cationilor.

5. REFRACȚIA COMBINAȚIILOR COORDINATIVE

Efectul trans dintre liganzii dintr-un complex, denumit efectul Cernyaev, dovedește că interacțiile dintre liganzi sînt localizate de-a lungul legăturilor coordinative. Ținînd seama de această particularitate, la elaborarea refracțiilor de legătură, refracția moleculară a combinațiilor coordinative devine aditivă în raport cu refracțiile de legătură și poate fi aplicată la studiul structurii acestor combinații.

Recenta dezvoltare a refracției combinațiilor coordinative este legată de numele cercetătorilor sovietici Yakșin [3]), Bokii și Batsanov [4]). Concepțiile și rezultatele din lucrările lor vor fi rezumate în cele ce urmează.

Să considerăm un compus coordinativ de forma K_2PtX_4, unde X este un halogen. Scăzînd din refracția sa $R_{K_2PtX_4}$, refracția $2R_{K^+}$ a celor

[1]) Prezentarea acestora se găsește la: S. S. Batsanov, op.cit., p. 48—52.

[2]) G. B. Bokii, S. S. Batsanov, *Vest. Moskow. Univ.*, 2, 147 (1952); 2, 3 (1957).

[3]) M. M. Yakșin, *Izvest.Sketor.Platiny*, 21, 146 (1948).

[4]) G. B. Bokii; *Vestn. Moskow. Univ.*, 11, 155 (1948); G. B. Bokii, S. S. Batsanov, *Vestn.Moskow.Univ.*, 9, 89 (1952); 10, 87 (1954); G. B. Bokii, S. S. Batsanov, M. N. Lyașenkov, *Vestn.Moskow.Univ.*, 12, 75 (1954); B. G. Bokii, S. S. Batsanov, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel khim. Nauk*, 2, 193 (1955), S. S. Batsanov, *Kristallografiya*, 2, 268 (1957); S. S. Batsanov, op. cit., p. 196.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ

doi ioni de potasiu și împărțind restul prin doi, se obține refracția grupului X—Pt—X denumită *refracție de coordinație*:

$$R_{X-Pt-X} = \frac{R_{K_2PtX_4} - 2R_{K^+}}{2}. \qquad \text{(XVIII, 5 — 1)}$$

La fel se calculează refracția de coordinație $R_{NH_3-Pt-NH_3}$:

$$R_{NH_3-Pt-NH_3} = \frac{R_{Pt(NH_3)_4Cl_2} - 2R_{Cl^-}}{2}. \qquad \text{(XVIII, 5—2}$$

Pentru anionii X^-, NO_3^-..., refracțiile ionice sînt luate din tabloul XVIII — 11.

În tabloul XVIII — 12 sînt date valorile refracțiilor de coordinație R_∞ coord., pentru $\lambda = \infty$, din combinațiile complexe ale platinei bivalente. În cazul cristalohidraților, refracția apei de cristalizare (R_{H_2O} = = 3,40 cm³) trebuie scăzută din refracția totală. Corecții au fost aduse și pentru legăturile de hidrogen NH ··· O (ca 0,25 cm³). În prima coloană este dată legătura de coordonație iar în coloana a doua compusul care a servit ca bază de calcul refracției de coordinație.

TABLOUL XVIII — 12

Refracții de coordinație pentru platina bivalentă

Coordinația	Compusul de bază	R_∞ cm³	$R_{\infty coord.}$ cm³
Cl—Pt—Cl	K_2PtCl_4	42,47	18,89
NH_3—Pt—NH_3	$Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$	45,25	12,63
NO_2—Pt—NO_2	$K_2Pt(NO_2)_4$	46,72	21,11
Cl—Pt—NH_3	$KPt(NH_3)Cl_3H_2O$	40,68	16,15
	$Pt(NH_3)_3Cl\ Cl$	36,75	15,82
NH_3—Pt—NO_2	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ *cis*	34,98	17,37

În tabloul XVIII—13 sînt date refracții de coordinație pentru platina tetravalentă. Complexele acesteia conținînd 3 legături de coordinație, diferențele de forma $R_{K_2PtCl_3} - 2R_{K^+}$, $R_{Pt(NH_3)_6Cl_4} - 4R_{Cl^-}$... trebuie divizate prin trei.

TABLOUL XVIII — 13

Refracții de coordinație ale platinei tetravalente

Coordinația	Compusul de bază	R_∞ cm³	$R_{\infty coord.}$ cm³	$\overline{R}_{coord.}$ cm³
Cl—Pt—Cl	K_2PtCl_6	58,09	17,87	17,77
	$(NH_4)_2PtCl_6$	60,67	17,68	
NH_3—Pt—NH_3	$Pt(NH_3)_6Cl_4 \cdot H_2O$	71,12	11,31	11,45
	$Pt(NH_3)_4Cl_3Cl_2$ *trans*	57,13	11,38	
Cl—Pt—NH_3	$Pt(NH_3)_2Cl_4$ *cis*	47,57	14,90	14,90
NO_2—Pt—NO_2	$K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$ *trans*	64,17	20,96	20,91
	$Cs_2Pt(NO_2)_4Cl_2$ *trans*	72,34	20,78	
NO_2—Pt—Cl	$K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$ *cis*	61,78	19,76	19,92
	$K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$	64,73	20,08	
NH_3—Pt—NO_2	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2$	51,01	16,50	23,73
Br—Pt—Br	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Br_2$ *trans*	56,73	23,73	

BIBLIOTECA UNIVERSITY LIBRARY

La calcularea refracției de coordinație a grupării $NH_3 - Pt - NO_2$ s-a adus corecție pentru legătura de hidrogen.

În același fel au fost calculate cele cîteva refracții de coordinație din tabloul XVIII — 14 pentru cobaltul trivalent.

TABLOUL XVIII — 14

Refracții de coordinație pentru cobaltul trivalent

Coordinația	Compusul de bază	R_∞ cm³	$R_{\infty coord.}$ cm³	$\bar{R}_{coord.}$ cm³
$NO_2-Co-NO_2$	$K_3[Co(NO_2)_6]$	68,35	20,54	20,54
$NH_3-Co-NH_3$	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	57,06	10,72	10,66
	$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$	63,00	10,59	
$NO_2-Co-NH_3$	$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ *cis*	49,67	15,11	15,20
	$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$ *cis*	52,22	15,29	
$Cl-Co-Cl$	$[Co(NH_3)_4Cl_2]\,ClH_2O$ *trans*	50,91	17,90	17,81
	$[Co(NH_3)_4Cl_2]\,NO_3H_2O$ *trans*	52,58	17,73	
$NH_3-Co-Cl$	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	50,62	12,70	12,90
	$[Co(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$	55,45	13,15	

Cunoscînd refracțiile ionice și refracțiile de coordinație, se pot determina configurațiile geometrice ale complexelor. În acest scop se compară refracția măsurată cu valorile calculate pentru formele *cis* și *trans*. Pentru a ușura calculelele s-a întocmit tabloul XVIII — 15 în care în a doua coloană sînt date refracțiile de coordinație din combinațiile *cis* iar în coloana următoare, refracțiile de coordinație omogenă corespunzătoare care ar reveni refracției de coordinație *trans*.

TABLOUL XVIII — 15

Comparație între refracțiile de coordinație

Coordinația	R_{X-Me-Y} cm³ / 1	$1/2(R_{X-Me-X} - R_{Y-Me-Y})$ cm³ / 2	ΔR_{1-2} cm³
$NO_2-Pt^{II}-NH_3$	17,37	16,87	+0,50
$Cl-Pt^{II}-NH_3$	16,00	15,76	+0,24
$NO_2-Pt^{IV}-NH_3$	16,37	16,18	+0,19
$Cl-Pt^{IV}-NH_3$	14,90	14,61	+0,29
$NO_2-Co^{III}-NH_3$	15,20	15,60	−0,40
$Cl-Co^{III}-NH_3$	12,93	14,14	−0,21

Cu ajutorul datelor din tablourile XVIII — 12 — XVIII — 15 și din tabloul XVIII — 10 se pot calcula refracțiile teoretice din coloana a 3-a a tabloului XVIII — 16 în care este ilustrată, prin cîteva exemple, aplicarea măsurătorilor refractometrice la determinarea configurației geometrice a complexelor. În coloana a doua este dată refracția moleculară experimentală a complexului cu care urmează să fie comparate refracțiile calculate. Izomerii geometrici ale căror refracții calculate concordă cu refracția observată, sînt subliniați. Lipsind din tabloul XVIII — 15 re-

fracția de coordinație *trans* a legăturii $Cl-Pt^{IV}-NO_2$ s-a calculat aceasta din relația $\frac{1}{2}(R_{Cl-Pt-Cl} + R_{NO_2-Pt-NO_2})$. Rezultă pentru legătura *trans* $R_{Cl-Pt-NO_2} = 19{,}34\ cm^3$.

TABLOUL XVIII – 16

Determinarea configurațiilor unor complexe

Compusul	$R_{\infty exp.}$ cm^3	$R_{\infty calc.}$ cm^3		Compusul	$R_{\infty exp.}$ cm^3	$R_{\infty calc.}$ cm^3
$Pt(NH_3)_2Cl_2$ *cis*	31,99	*cis*	31,98	$K_2[Pt(NO_2)_4Cl_2]$ *cis*	65,02	*cis* 65,23
		trans	31,52			*trans* 64,10
$Pt(NH_3)_2Cl_2$ *trans*	31,52	*cis*	31,98	$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ *cis*	49,67	*cis* 49,36
		trans	31,52			*trans* 50,16
$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ *trans*	33,45	*cis*	34,74	$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]$ Cl *trans*	50,29	*cis* 49,36
		trans	33,75			*trans* 50,16
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ *trans*	46,60	*cis*	47,57	$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ *ace*	46,95	*cis* 45,6
		trans	46,99			*trans* 46,8
$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl \cdot H_2O$ *trans*	55,70	*cis*	56,39			
		trans	55,53			

Din tabloul XVIII — 16 rezultă că metoda refractometrică este un instrument sigur pentru studiul structurii geometrice a complexelor.

6. REFRACȚIA ȘI STRUCTURA SILICAȚILOR

Refracția silicaților nu este totdeauna egală cu suma refracțiilor oxizilor constituenți. Abaterile de la aditivitate sînt o indicație a reacției chimice petrecute între acești oxizi și o măsură a intensității reacției. Este evident că deviația de la aditivitatea refracțiilor crește cu diferența dintre polarizabilitățile cationilor din oxizii constituenți. Astfel, refracția ionului de oxigen liber ar trebui să fie apropiată de refracția ionului de oxigen din Na_2O (ca 6 cm^3) în care legătura este aproape ionică. În realitate refracția oxidului de sodiu Na_2O din sticlele cu borat, la concentrații mici în Na_2O, ajunge abia la 3,5 cm^3, din cauza acțiunii de polarizare a cationului B^{+++}.

Totodată, refracțiile unor minerale, cum sînt kianita, Al_2SiO_5 și spodumenul, $LiAlSi_2O_6$, sînt egale cu suma refracțiilor oxizilor componenți: refracția primului este 17,61 cm^3 iar suma refracțiilor oxizilor, 17,88 cm^3, refracția spodumenului 21,95 cm^3 și suma refracțiilor oxizilor, 22,36 cm^3.

De aici concluzia: pentru evaluarea exactă a refracțiilor oxizilor constituenți trebuie ca refracțiile oxizilor alcalini și alcalino-teroși să fie determinate din compuși în care polarizările să fie cît mai apropiate de cele ce există în materialele supuse analizei structurale. Sticlele silicatice îndeplinesc această cerință. Biltz [1]) și colaboratorii săi au dat următoarele valori pentru oxizii refractari din sticle: Na_2O, 6,86 cm³, K_2O, 10,88 cm³, CaO, 6,75 cm³. Pentru ceilalți oxizi care intră în compoziția silicaților se dau următoarele refracții [2]): Li_2O, 5,31 cm³, BaO, 11,40 cm³, SiO_2 7,18 cm³. Cetverikov [3]) a arătat că proprietățile optice ale silicaților depind de indicele de coordinație al ionului Al^{+++}. Astfel, refracția oxidului de aluminiu care conține Al^{+++} hexacoordinat este 7,18 cm³ pe cînd a oxidului cu Al^{+++} tetracoordinat este 12,50 cm³. În silicații hidratați, apei îi revine refracția R_{H_2O} = 3,76 cm³.

În tabloul XVIII — 17 sînt date refracțiile experimentale ale unor minerale și refracțiile calculate admițînd structuri de „silicat de aluminiu" (indicele de coordinație al ionului Al^{+++}, șase) și de „alumino-silicați" (indicele de coordinație pentru Al^{+++}, patru). Din datele prezentate în tablou rezultă că refracțiile confirmă actualele structuri atribuite feldspaților de Na, K, Ca.

La silimanită, refracția cade între valorile calculate pentru cele două structuri. Deci numai jumătate din ionii Al^{+++} are indicele de coordinație 4, cealaltă jumătate îl are egal cu 6.

TABLOUL XVIII — 17

Refracțiile unor silicați și indicele de coordinație al ionului Al^{+++}

Compusul	$R_{exp.}$ cm³	Indicele de coordinație	$R_{calc.}$ cm³	ΔR cm³	
Albită		4	31,22	0,18	
$NaAlSi_3O_8$	31,04	6	30,32	0,72	
Ortoclaz		4	33,23	0,15	
$KAlSi_3O_8$	33,08	6	32,33	0,75	
Anortită		4	33,61	0,05	
$CaAl_2Si_2O_8$	33,66	6	31,81	0,90	
Silimanită	a) 18,85	4	19,48	a) 0,63	b) = 1,87
Al_2SiO_5					
Chianită	b) 17,61	6	17,68	a) 0,87	b) = 0,07
Spodumen	a) 21,95	4	23,26	a) 1,31	b) 0,12
$LiAlSi_2O_6$					
Spodumen (temp. ridicate)	b) 22,38	6	22,36	a) 0,41	b) 1,02
Eucriptită	a) 14,92	4	16,08	a) 1,16	b) 0,32
$LiAlSiO_4$					
Eucriptită (temp. ridicate)	b) 16,40	6	15,08	a) 0,26	b) 1,22
Pirofilită	42,22	4	43,58	1,36	
$Al_2(OH)_2Si_4O_{18}$		6	41,78	0,44	

[1]) W. Biltz, F. Werbke, L. Schrader-Trager, *Z. anorg. Chem.*, **234**, 253 (1937).
[2]) S. S. Batsanov, op. cit., p. 170.
[3]) S. D. Cetverikov, *Vestn. Moskow. Univ.*, **6**, 47 (1947).

În cazul spodumenului și eucriptitei, transformarea polimorfă a mineralului este însoțită de micșorarea indicelui de coordinație al ionului Al^{+++}. La temperaturi ridicate modificările de spodumen și eucriptită au structuri de silicați, pe cînd la temperaturi coborîte, de meta- și ortosilicați.

O problemă ridicată de cunoașterea structurii chimice a silicaților, rezolvată de Bokii și Batsanov [1]) constă în determinarea naturii atomului de oxigen care intră în formula mineralului. În felul acesta se determină radicalul siliciu-oxigen și se stabilește dacă acesta conține atomi de oxigen.

Pentru soluționarea problemei se compară valorile experimentale ale refracției silicatului cu cele calculate admițînd diferite structuri.

În tabloul XVIII — 18 sînt date refracțiile ionilor pentru diferiți indici de coordinație și refracțiile ionului de oxigen, obținute scăzînd refracția cationului din refracția molară a oxidului, determinată experimental.

TABLOUL XVIII — 18

Refracțiile ionice în silicați

Cationul	Indicele de coordinație	R_{cation} cm³	R_O cm³	Cationul	Indicele de coordinație	R_{cation} cm³	R_O cm³
Be^{++}	4	0,64	2,59	Na^{+}	8	0,48	5,91
Al^{+++}	4	1,62	3,09	Ca^{++}	8	1,40	5,97
	6	0,92	2,95	Fe^{++}	6	1,15	5,97
Mg^{++}	6	0,95	3,59	Zn^{++}	6	0,70	6,58
Li^{+}	6	0,64	4,03	Sr^{++}	9	2,58	6,59
Ti^{++++}	6	2,76	5,02	Pb^{++}	6	9,0	6,60
Fe^{+++}	6	3,45	5,33	Ba^{++}	9	4,73	7,69
Mn^{++}	6	1,40	5,80				

Refracțiile acelorași cationi au fost utilizate pentru a deduce refracțiile radicalilor SiO_3 și SiO_4 din măsurătorile experimentale. Rezultatele sînt prezentate în tabloul XVIII — 19.

TABLOUL XVIII — 19

Refracțiile radicalilor siliciu-oxigen

Ionul	R_{SiO_3} cm³	R_{SiO_4} cm³	Ionul	R_{SiO_3} cm³	R_{SiO_4} cm³
$Li^{+} + Al^{+++}$	10,12	13,36	Sr^{++}	13,01	18,80
Be^{++}	10,54	12,22	Fe^{++}	13,07	18,46
Li^{+}	10,86	14,54	Pb^{++}	13,22	19,08
Ca^{++}	12,71	18,12	Ba^{++}	13,50	20,00
Mg^{++}	12,76	14,18	Zn^{++}	13,51	20,33

Din examinarea celor două tabele rezultă că refracțiile celor doi radicali SiO_3 și SiO_4 variază paralel cu refracția ionului liber de oxigen din oxizi, în ordinea:

$$Ba^{++} > Pb^{++} > Sr^{++} > Fe^{++} > Ca^{++} > Li^{+} > Mg^{++} > Be^{++}$$

[1]) G. B. Bokii, S. S. Batsanov, *Vestn.Moskow.Univ.*, **5**, 71 (1954); *Zapiski. Miner. Obshestva*, **85**, 137 (1956).

Refracția ionului liber de oxigen variază cu 5,1 cm³ de la Be^{++} la Ba^{++}, pe cînd a radicalului SiO_3 crește cu 3,39 cm³ iar a radicalului SiO_4 cu 6,97 cm³.

Pentru a concretiza calea urmată la stabilirea structurii unui silicat utilizînd datele din tablourile precedente vom considera ca exemplu Chianita, Al_2SiO_5. Două formule de structură sînt posibile: $Al_2(SiO_3)O_2$ și $Al_2(SiO_4)O$. Refracția ionului Al^{+++} este 0,92 cm³ (indicele de coordinație egal cu 6), refracția oxigenului în α silice este 2,95 cm³ iar refracția radicalului SiO_3 este, în prima aproximație, 10,12 cm³. Lipsește valoarea refracției radicalului SiO_4 în prezența ionului Al^{+++}. Poate fi însă obținută utilizînd proprietatea de aditivitate caracteristică refracțiilor radicalilor siliciu-oxigen. Refracția oxigenului în Al_2O_3 cade între refracțiile oxizilor BeO și MgO (tabloul XVIII — 18). Un cation dat va polariza ionul de oxigen și radicalul silicat în aceeași măsură și deci refracțiile radicalului SiO_4 obținute de la silicații de beriliu și magneziu pot fi utilizate pentru a calcula refracția acestui radical pentru Al^{+++}. Diferența dintre refracțiile R_O pentru BeO și Al_2O_3 este 0,36 cm³ (indicele de coordinație pentru Al^{+++} egal cu 6) în timp ce aceeași diferență pentru BeO și MgO este 1,00 cm³. Diferența dintre R_{SiO_4} în Be_2SiO_4 și R_{SiO_4} în Mg_2SiO_4 este 1,96 cm³. Refracția radicalului SiO_4 crește deci cu 0,70 cm³ prin trecerea din cîmpul ionului Be^{++} în cîmpul ionului Al^{+++}, așa cum rezultă din aplicarea regulii de trei simplă:

$$x = \frac{0{,}26 \times 1{,}96}{1{,}00} = 0{,}70.$$

Astfel refracția radicalului SiO_4 în ortosilicatul de aluminiu este 12,92 cm³.

TABLOUL XVIII — 20

Formulele de structură ale unor silicați din date refractometrice

Compusul	$R_{exp.}$ cm³	Structura presupusă	$R_{calc.}$ cm³	ΔR cm³
Chianita	17,61	$Al_2(SiO_4)O$	17,71	0,10
Al_2SiO_5		$Al_2(SiO_3)O_2$	17,86	0,25
Sfenul		$CaTi(SiO_4)O$	27,57	0,02
$CaTiSiO_5$	27,59	$CaTi(SiO_3)O_2$	28,08	0,49
Alita	28,07	$Ca_3(SiO_4)O$	28,29	0,22
Ca_3SiO_5		$Ca_3(SiO_3)O_2$	28,85	0,78

Pentru structura $Al_2(SiO_3)O_2$ se calculează refracția:

$$2 \times 0{,}92 + 10{,}12 + 2 \times 2{,}95 = 17{,}86 \text{ cm}^3.$$

Pentru structura $Al_2(SiO_4)O$ rezultă refracția:

$$2 \times 0{,}92 + 12{,}92 + 2{,}95 = 17{,}71 \text{ cm}^3.$$

Valoarea experimentală a refracției silicatului fiind 17,61 cm³, rezultă indubitabil că acestuia îi revine formula a doua de structură.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În tabloul XVIII — 20 sînt redate formulele de structură ale citorva silicați[1]) și datele refractometrice care stau la bază. De menționat că structurile determinate refractometric concordă cu cele obținute din cercetări cu ajutorul razelor X.

7. REFRACȚIA LEGĂTURII DE HIDROGEN

Prin legătură sau punte de hidrogen se înțelege interacția dintre un atom de hidrogen și un atom de fluor, oxigen, azot sau alt element electronegativ care face parte dintr-altă unitate materială (moleculă, ion)[2]). Măsurătorile refractometrice permit un numai să se determine prezența legăturii de hidrogen ci să i se evalueze totodată intensitatea. Într-un important număr de lucrări, Batsanov[3]) și colaboratorii au reușit să caracterizeze cu succes diferitele tipuri de legături de hidrogen, atît din combinații anorganice cît și organice. Unele rezultate din aceste lucrări vor fi prezentate în cele ce urmează.

Pentru a da o idee despre aplicarea metodei refractometrice la studiul legăturii de hidrogen să considerăm legătura NH···X din sărurile de amoniu, în care X este un halogen sau alt element electronegativ. Pentru a o pune în evidență se compară refracția sării corespunzătoare de amoniu R_{NH_4X} și a sării de potasiu R_{KX}. Refracțiile sărurilor fiind egale cu suma refracțiilor ionilor, diferența $R_{NH_4X} - R_{KX}$ ar trebui să fie constantă și egală cu diferența refracțiilor celor doi cationi. În prezența legăturii de hidrogen în sarea de amoniu, diferența este mai mare. Astfel, în cazul iodurii de amoniu și de potasiu $R_{NH_4I} - R_{KI} = 1{,}68$ cm³ (pentru $\lambda = \infty$), pe cînd $R_{NH_4}{}^+ - R_{K}{}^+ = 3{,}82 - 2{,}24 = 1{,}58$ cm³. Rezultă deci o exaltare de 0,10 cm³, datorată legăturii N—H···I. În tabloul XVIII--21 sînt date refracțiile unor compuși ai fluorului cu amoniul și potasiu[1], care formează legături de hidrogen de tipul N—H···F.

TABLOUL XVIII — 21

Refracțiile legăturii de hidrogen NH···F

Compușii	R_∞ cm³	ΔR_∞ cm³	Exaltarea cm³	$R_{NH\ldots F}$
$(NH_4)_2SiF_6$	23,71	2,23	0,65	0,16
K_2SiF_6	19,25			
NH_4F	7,11	2,10	0,52	0,13
KF	5,01			
NH_4MnF_3	13,62	2,08	0,50	0,13
$KMnF_3$	11,54			
NH_4HF	8,98	1,86	0,28	0,07
KHF	7,07			
$(NH_4)_2MnF_5$	22,47	1,53	0,00	0,00
K_2MnF_5	19,42			

[1]) Pentru determinarea structurii altor silicați: S. S. Batsanov, op. cit., p. 175—184.
[2]) Vol. I, 1, p. 214.
[3]) S. S. Batsanov, op. cit., p. 120—155, unde sînt indicate și lucrările la care ne referim.

Diferența dintre refracții ΔR_∞ este raportară la un singur ion NH_4. Refracția unei legături NH···F a fost dedusă presupunînd că fiecare atom din ionul NH_4 participă la formarea unei asemenea legături.

Din tabloul XVIII — 21 rezultă că refracția legăturii de hidrogen depinde de doi factori : valența și coordinația. Astfel, refracția legăturii de hidrogen este egală cu 0,12 cm³ în compușii manganului bivalent și nulă în compușii manganului trivalent. Totodată refracția legăturii de hidrogen este mai mare în cazul hexafluosilicatului de amoniu decît în cazul fluorurii de amoniu care este compus pur ionic.

Prin metoda schițată mai înainte, Batsanov a determinat refracțiile de legătură ale diferitelor tipuri de legături de hidrogen. În tabloul XVIII — 22 sînt rezumate principalele rezultate obținute. Refracțiile legăturilor de hidrogen sînt în general mici, depășind rareori 0,5 cm³. Ele oglindesc atît energiile de legătură reduse (cîteva kilocalorii) cît și rapoartele dintre tăria legăturilor. În amine, spre exemplu, energia legăturii NH···N variază între 1 și 3 kcal, pe cînd energia legăturii OH···O din apă se ridică la 5 kcal, în perfect acord cu raportul dintre refracțiile de legătură.

TABLOUL XVIII — 22

Refracțiile cîtorva legături de hidrogen

Legătura	Refracția de legătură, cm³	Legătura	Refracția de legătură, cm³
NH...N (cianuri, azoturi... de amoniu)	0,10—0,25	OH···O (acizi anorg.)	0,45—0,62
		OH···O (hidroxizi cristalini)	0,00—0,30
NH···N (amine)	0,08—0,14		
NH···N (heterocicli cu azot)	0,25—0,47	OH···O (alcooli)	0,14—0,30
NH···X (acizi și săruri anorg.)	0,05—0,25	OH···O (acizi organici)	0,20—0,52
OH···O (apă)	0,22	OH···O (oxiacizi, legătură intramolec.)	0,17—0,44
OH···O (cristalohidrați)	0,10—0,16		

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XIX

EFECTUL ELECTRO-OPTIC AL LUI KERR

Substanţe transparente şi izotrope, cum sînt sticla, apa, nitrobenzenul, bioxidul de sulf, expuse unui cîmp electric puternic devin birefringente şi se comportă ca cristale uniaxe, cu axa optică paralelă cu cîmpul. După numele descoperitorului său, fenomenul este numit *efectul electro-optic al lui Kerr*[1]) (spre a-l deosebi de efectul magneto-optic descoperit de asemenea de Kerr). Deoarece fenomenul are loc în lichide şi gaze, se dovedeşte că nu este datorat anizotropiei cauzată de o eventuală deformare mecanică produsă prin electrostricţie, care numai în cazul solidelor însoţeşte aplicarea cîmpului electric. În sistemele omogene, efectul Kerr ia naştere prin acţiunea cîmpului electric direct asupra moleculelor iar în sistemele disperse, cum sînt soluţiile coloidale, fenomenul este o consecinţă a orientării particulelor în suspensie.

Ca şi în birefringenţa obişnuită a cristalelor, razele ordinară şi extraordinară sînt linear polarizate. Vectorul luminos care oscilează perpendicular şi paralel cu cîmpul electric avînd viteze de propagare diferite, indicii de refracţie $n_\perp$ şi $n_\parallel$ au valori diferite. Efectul trebuind să fie independent de direcţia cîmpului, diferenţa procentuală dintre cei doi indici de refraţie este proporţională cu pătratul intensităţii E a cîmpului electric :

$$\frac{n_\parallel - n_\perp}{n} = KE^2, \qquad \text{(XIX – a)}$$

unde n este indicele de refracţie în absenţa cîmpului iar K o mărime care variază de la substanţă la substanţă, numit *constanta lui Kerr*.

Pentru una şi aceeaşi substanţă, cîtul $\frac{n_\parallel - n_\perp}{n}$ ar trebui să fie independent de starea de agregare. În realitate, ecuaţia de mai sus este valabilă numai pentru gaze. De aceea, în cele ce urmează ne vom opri numai la efectul Kerr în gaze. În acest caz diferenţa $n_\parallel - n_\perp$ este extrem de mică

---

[1]) J. Kerr, *Phil. Mag.*, 50, 337 (1875).

($\sim 10^{-4} - 10^{-5}$) chiar și pentru cîmpuri electrice puternice și este necesară o aparatură de precizie pentru a o pune în evidență și determina cantitativ[1]).

1. TEORIA FENOMENULUI ELECTRO-OPTIC AL LUI KERR

Langevin[2]), Born [3]) și Gans[4]) au arătat că efectul Kerr este datorat orientării moleculelor sub acțiunea cîmpului electric. Nu numai moleculele polare se orientează în cîmp ci și moleculele nepolare a căror polarizabilitate este anizotropă. Acestea tind să se așeze așa ca axa lor de polarizabilitate maximă să devină paralelă cu direcția cîmpului.

Întinderea învelișului electronic al unei molecule depinzînd de direcție, polarizabilitatea depinde la rîndul său de direcție : este anizotropă. Astfel într-o moleculă biatomică, polarizabilitatea în direcția legăturii — a axei internucleare — este mai mare decît în direcția perpendiculară. Anizotropia polarizabilității se caracterizează prin 3 valori α_1, α_2, α_3 după axele principale ale unui elipsoid — elipsoidul de polarizabilitate (fig. XIX — 1). În moleculele, atomii și ionii cu simetrie sferică cele 3 valori sînt egale între ele.

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha.$$

Elipsoidul degenerează într-o sferă. În general însă

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3).$$

Pentru tratarea[5]) efectului Kerr, vom considera două polarizabilități $\alpha^0_{||}$ și $\alpha^0_{\perp}$; indicele ^{0} arată că este vorba de polarizabilități optice (variabile și cu frecvența radiației). În gaze, pentru care $n^2 + 2 \sim 3$ și $n^2 - 1 = (n+1)(n-1) \sim 2(n-1)$ ecuația (V, 4—3) conduce la relațiile :

$$n_{\perp} - 1 = 2\pi N_1 \alpha^0_{\perp}, \quad n_{||} - 1 = 2\pi N_1 \alpha^0_{||}, \qquad \text{(XIX, 1—1)}$$

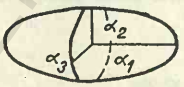


Fig. XIX—1. — Elipsoidul de polarizabilitate.

N_1 fiind numărul de molecule dintr-un cm^3. Deoarece în gaze $n \sim 1$, se poate scrie :

$$\frac{n_{||} - n_{\perp}}{n} = 2\pi N_1 (\alpha^0_{||} - \alpha^0_{\perp}).$$

---

[1]) Dispozitivul experimental este descris de A. Eucken, ,,Lehrbuch der chemischen Physik'', I, Leipzig, 1949, p. 543—544 ; J. R. Partington, IV, op.cit., p. 279 ; M. W. Wolkenstein, op.cit., p. 366.

[2]) P. Langevin, *Le Radium*, **7**, 249 (1910).

[3]) M. Born, *Ann. Physik*, **55**, 177 (1918).

[4]) R. Gans, *Ann. Physik*, **64**, 481 (1921).

[5]) P. Debye, H. Sack, ,,Handbuch der Radiologie'', VI, 2, Leipzig, 1934, p. 179.

Ținînd seama de definiția constantei lui Kerr, obținem:

$$K = \frac{2\pi N}{E^2}(\alpha^0_{||} - \alpha^0_{\perp}), \qquad \text{(XIX, 1—2)}$$

E fiind cîmpul static aplicat. Polarizabilitățile $\alpha^0_{||}$ și $\alpha^0_{\perp}$ se deosebesc cu atît mai mult de polarizabilitatea medie $\bar{\alpha}^0$ cu cît orientarea moleculelor este mai pronunțată. Pentru evaluarea acestora este avantajos să se calculeze mai întîi momentele de dipol produse de vectorii luminoși $E^0_{||}$ și $E^0_{\perp}$. Aplicînd teorema lui Boltzmann, se obțin relațiile:

$$\mu_{t||} = \bar{\alpha}^0_{||} E^0_{||} = \frac{\int e^{-\frac{E_p}{kt}} \alpha_{||}, \vartheta\, \psi \cdot \varphi \; E^0_{||} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, d\psi}{\int e^{-\frac{E_p}{kt}} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi d\psi},$$

$$\mu_{t\perp} = \bar{\alpha}^0_{\perp} E^0_{\perp} = \frac{\int e^{-\frac{E_p}{kt}} \alpha_{\perp}, \vartheta, \psi, \varphi \, E^0_{\perp} \sin\vartheta \, d\vartheta d\varphi \, d\psi}{\int e^{-\frac{E_p}{kt}} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, d\psi}, \qquad \text{(XIX, 1—3)}$$

în care $\alpha^0_{||}$, ϑ, φ, ψ, și $\alpha^0_{\perp}$ ϑ, φ, ψ sînt polarizabilitățile definite prin unghiurile lui Euler ϑ, φ, ψ care determină poziția instantanee a moleculei. În funcție de polarizabilitățile principale α^0_1, α^0_2, și α^0_3, mărimile $\alpha^0_{||}$ și $\alpha^0_{\perp}$ sînt date de relațiile:

$$\begin{aligned} \alpha^0_1 \cos^2\beta_{||} + \alpha^0_2 \cos^2\gamma_{||} + \alpha^0_3 \cos^2\delta_{||} &= \alpha^0_{||}, \vartheta, \varphi, \psi, \\ \alpha^0_1 \cos^2\beta_{\perp} + \alpha^0_2 \cos^2\gamma_{\perp} + \alpha^0_3 \cos^2\delta_{\perp} &= \alpha^0_{\perp}, \vartheta, \varphi, \psi, \end{aligned} \qquad \text{(XIX, 1—4)}$$

unde $\beta_{||}$, $\gamma_{||}$, $\delta_{||}$, $\beta_{\perp}$..., reprezintă unghiurile pe care le face direcția cîmpului, respectiv direcția perpendiculară pe cîmp, cu axele principale ale elipsoidului de polarizabilitate.

Energia potențială E_p provine din poziția dipolului față de cîmp și din poziția elipsoidului de polarizabilitate respectiv a polarizabilității în direcția cîmpului, pe care o vom nota cu $A_{||}$. Atunci:

$$E_p = -\mu_{||} E - \frac{A_{||}}{2} E^2, \qquad \text{(XIX, 1—5)}$$

unde $\mu_{||}$ reprezintă componenta momentului de dipol în direcția cîmpului electric aplicat. Valoarea sa este:

$$\mu_{||} = \mu_1 \cos^2\beta_{||} + \mu_2 \cos^2\gamma_{||} + \mu_3 \cos^2\delta_{||}, \qquad \text{(XIX, 1—6)}$$

unde μ_1, μ_2, μ_3 sînt componentele momentului de dipol în direcțiile axelor elipsoidului de polarizabilitate. La fel, prin analogie cu $\alpha^0_{||}$, ϑ, φ, ψ, mărimii $A_{||}$ îi revine expresia:

$$A_{||} = \alpha_1 \cos^2\beta_{||} + \alpha_2 \cos^2\gamma_{||} + \alpha_3 \cos^2\delta_{||}, \qquad \text{(XIX, 1—7)}$$

în care α este de natură statică și constă dintr-o parte electronică ($\bar{\alpha}_{elec}$) și dintr-o parte de vibrație ($\bar{\alpha}_S$) a polarizabilității (§ V, 4).

Introducînd în (XIX, 1— 3) expresiile obținute pentru E_p, $\alpha^0_{||}$ ϑ, φ, ψ și $\alpha^0_{\perp}$, ϑ, φ_1, ψ, integralele pot fi efectuate. Se obține rezultatul final:

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}^0_{||} &= \bar{\alpha}^0 + E^2(\vartheta_1 + \vartheta_2), \\ \bar{\alpha}^0_{\perp} &= \bar{\alpha}^0 - \frac{E^2}{2}(\vartheta_1 + \vartheta_2), \end{aligned} \qquad \text{(XIX, 1— 8)}$$

BCU SI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

în care:

$$\bar{\alpha}^0 = \frac{1}{3}(\alpha_1^0 + \alpha_2^0 + \alpha_3^0), \qquad \text{(XIX, 1 — 9)}$$

$$\vartheta_1 = \frac{1}{45\,kT}(\alpha_1 - \alpha_2)(\alpha_1^0 - \alpha_2^0) + (\alpha_2 - \alpha_3)(\alpha_2^0 - \alpha_3^0) + (\alpha_3 - \alpha_1)(\alpha_3^0 - \alpha_1^0), \qquad \text{(XIX, 1—10)}$$

$$\vartheta_2 = \frac{1}{45k^2T^2}(\mu_1^2 - \mu_2^2)(\alpha_1^0 - \alpha_2^0) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(\alpha_2^0 - \alpha_3^0) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(\alpha_3^0 - \alpha_1^0). \qquad \text{(XIX, 1—11)}$$

Înlocuind $\bar{\alpha}_{||}$ și $\bar{\alpha}_{\perp}$ în (XIX, 1—2) prin expresiile lor din (XIX, 1—8) rezultă:

$$K = 3\pi N_1(\vartheta_1 + \vartheta_2). \qquad \text{(XIX, 1—12)}$$

Constanta lui Kerr se compune deci din doi termeni, ambii conținînd diferențele dintre polarizabilitățile principale optice, dar pe cînd în primul intră diferențele dintre polarizabilitățile principale statice, în al doilea intră diferențele dintre pătratele componentelor momentului de dipol. Primul termen, numit *termen de anizotropie* provine din orientarea moleculelor datorită deosebirii dintre polarizabilitățile statice; termenul al doilea, numit termen *de dipoli* este condiționat de direcționarea moleculelor ca urmare a orientării dipolilor.

În moleculele polare ϑ_2 este de regulă cu mult mai mare decît ϑ_1. Ordinul de mărime al constantei lui Kerr poate fi aproximat neglijînd termenul ϑ în (XIX—12) și știind că $\mu_i^2 - \mu_j^2 \sim 10^{-36}$, iar $\alpha_i^0 - \alpha_j^0 \sim 10^{-24}$. La temperatura de 300°K, în gaze $N_1 \sim 10^{19}$; se obține astfel:

$$K \sim \frac{\pi \cdot 10^{19} \cdot 10^{-36} \cdot 10^{-24}}{15 \times (1{,}38)^2 \cdot 10^{-32} \cdot 9 \cdot 10^4} \sim 10^{-15}.$$

Termenul ϑ_1 este în general pozitiv; dimpotrivă ϑ_2 poate fi pozitiv sau negativ. Este negativ cînd direcția componentei maxime a momentului de dipol se deosebește de direcția polarizabilității maxime, adică semnele diferențelor $\alpha_1^0 - \alpha_2^0$ și $\mu_1^2 - \mu_2^2$ ca și ale diferențelor $\alpha_3^0 - \alpha_1^0$ și $\mu_3^2 - \mu_1^2$ sînt diferite. Acest caz se întîlnește, spre exemplu, la cloroform pentru care $K = -7{,}7 \cdot 10^{-15}$, la temperatura de 89°,5 și $\lambda = 546$ mμ.

2. APLICAȚII LA DETERMINAREA STRUCTURII MOLECULELOR

Depinzînd direct de constante moleculare — valorile principale ale elipsoidului de polarizabilitate și componentele momentului de dipol — efectul Kerr este aplicat cu succes la determinarea structurii moleculare. În expresia sa din (XIX, 1 — 12) figurează 9 constante: α_1, α_2, α_3, α_1^0, α_2^0, α_3^0 și μ_1, μ_2, μ_3. Pentru determinarea acestora din constanta lui Kerr

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mai sînt necesare alte ecuaţii şi ipoteze simplificatoare. Dispunem eventual de următoarele ecuaţii:

I. $$\frac{1}{3}(\alpha_1^0 + \alpha_2^0 + \alpha_3^0) = \bar{\alpha}^0 = \frac{n-1}{2\pi N_1};$$

n este indicele de refracţie din vizibil

II. $$\frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) = \bar{\alpha} = \bar{\alpha}_{elec.} + \bar{\alpha}_s = \frac{n_\infty - 1}{2\pi N};$$

n_∞, indicele de refracţie pentru $\lambda \to \infty$

III. $$\frac{(\alpha_1^0 - \alpha_2^0)^2 (\alpha_2^0 - \alpha_3^0)^2 + (\alpha_3^0 - \alpha_1^0)^2}{9\bar{\alpha}^{02}} = \frac{10\,\Delta}{6 - 7\Delta};$$

depolarizarea luminii împrăştiate (cap. XXI)

IV. $$\varepsilon - 1 \frac{M}{\rho} = 4\pi N \left[(\bar{\alpha}_{elec.} + \bar{\alpha}_s)_{static} + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right];$$ din (V, 2 — 1) şi (V, 4—4)

La acestea se mai pot adăuga două ecuaţii privind dependenţa de temperatură a termenilor ϑ_1 şi ϑ_2, care variază diferit cu temperatura. Deoarece mai lipsesc încă 3 ecuaţii nu rămîne, pentru rezolvarea problemei, decît introducerea unor ipoteze simplificatoare. Această cale duce la rezultate sigure cînd moleculelor li se poate atribui o anumită simetrie.

Spre exemplu, molecula de bioxid de carbon CO_2 n-are moment de dipol şi i se poate atribui simetrie cilindrică. Constanta lui Kerr, $K = 1{,}42 \cdot 10^{-15}$, la 18°C, gradul de depolarizare $\Delta = 0{,}08$, polarizabilitatea $\bar{\alpha}^0$, dată de indicele de refracţie din domeniul vizibil, este de $25{,}5.10^{-25}$, în infraroşu $\bar{\alpha}_{elec.} + \bar{\alpha}_s = 28{,}8.10^{-25}$. Din cauza simetriei de rotaţie a moleculei, $\alpha_2^0 = \alpha_3^0$, $\alpha_2 = \alpha_3$. Atunci din gradul de depolarizare rezultă $\alpha_1^0 - \alpha_2^0 = 21{,}5 \cdot 10^{-25}$, $\alpha_1^0 = 40{,}8 \cdot 10^{-25}$, $\alpha_2^0 = \alpha_3^0 = 19{,}3 \cdot 10^{-25}$; apoi din efectul Kerr se mai obţin $\alpha_1 = 46{,}2 \cdot 10^{-25}$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 21{,}2 \cdot 10^{-25}$.

În tabloul XIX—1 sînt date valorile constantei lui Kerr, pentru gaze, ale momentelor de dipol şi ale polarizabilităţilor principale α_1^0, α_2^0, şi α_3^0, determinate cu ajutorul acestora. La primul şi al treilea grup de molecule, axa α_3^0 este perpendiculară pe planul moleculei; la grupul al doilea, axa α_1^0 coincide cu $C—CH_3$ iar α_3^0 este perpendiculară pe planul moleculei.

Constanta lui Kerr prezintă regularităţi caracteristice pentru edificiul molecular. Astfel, ea creşte monoton cu lungimea catenei hidrocarburilor parafinice: $K \cdot 10^{15}$ (la 400°K) este pentru CH_4—0,0 C_2H_6—0,67, C_3H_8—0,85, C_5H_{12}—1,42, C_6H_{14}—2,33, C_8H_{18}—3,9; $C_{12}H_{26}$—9,76. Anizotropia creşte cu lungimea catenei. Totodată, parafinele ramificate sînt caracterizate printr-o valoare cu atît mai redusă a constantei Kerr cu cît ramificarea moleculelor este mai avansată. Octanul normal are constanta $K \cdot 10^{15} = 3{,}9$ care scade la 3,2 pentru 3-metilheptan şi se reduce la 2,3 pentru 2,2,4-trimetilpentan. Anizotropia moleculelor se micşorează prin ramificare, cum era de aşteptat. De menţionat că efectul Kerr este

TABLOUL XIX – 1

Constantele lui Kerr și polarizabilitățile principale

Molecula	Grupul de simetrie	$K \cdot 10^{15}$ $\lambda = 546$ mμ	T °C	μ D	$\alpha_1^0 \cdot 10^{25}$ cm^3	$\alpha_2^0 \cdot 10^{25}$ cm^3	$\alpha_3^0 \cdot 10^{25}$ cm^3
Cl_2	$D_{\infty h}$	2,3	24	0,0	56,0	36,2	36,2
CO_2	$D_{\infty h}$	1,5	17,5	0,0	40,1—41,0	19,3—19,7	19,3—19,7
N_2O	$C_{\infty v}$	21,6	56,7	0,14	53,2	18,3	18,3
HCN	$C_{\infty v}$	93,0	20	2,8	39,2	19,2	19,2
SO_2	C_{2v}	−9,4	18	1,61	34,9	54,9	27,2
NH_3	C_{3v}	3,48	17,5	1,46	24,2	21,8	21,8
CH_3Cl	C_{3v}	36,5	18	1,89	54,2	41,4	41,4
$CHCl_3$	C_{3v}	−7,7	89,5	1,05	66,8	90,1	90,1
$(CH_3)_2CO$	C_{2v}	32,1	83,1	2,72	70,8	71,0	48,2
C_6H_6	D_{6h}	5,56	113,6	0,00	63,5	123,1	123,1
$C_6H_5CH_3$	C_{2v}	9,0	137,7	0,34	156,4	136,6	74,8
$pC_6H_4(CH_3)_2$	D_{2h}	7,9	179	0,0	182	156	82
$mC_6H_4(CH_3)_2$	C_{2v}	9,2	177	0,34	161,6	178,3	85,5
$oC_6H_4(CH_3)_2$	C_{2v}	10,7	185,5	0,44	179,6	161,3	78,5
C_6H_5Cl	C_{2v}	37,2	153,7	1,54	159,3	132,4	78,5
$C_6H_5NO_2$	C_{2v}	146	235,5	3,95	177,6	132,5	77,5
$C_6H_5NH_2$	C_{2v}	25,7	146,3	2,23	108,4	118,8	37,8

deosebit de sensibil la diferitele forme de izomerie, printre care izomeria *cis-trans*, a cărei prezență produce o dependență specifică de temperatură a constantei K.

3. POLARIZABILITĂȚI DE LEGĂTURĂ

Refracția moleculară a unei molecule organice putînd fi reprezentată ca sumă a refracțiilor de legătură, polarizabilitatea moleculară (care îi este proporțională) poate, la rîndul său, să fie pritvită ca sumă a polarizabilităților de legătură, care păstrează valori proprii, independente de natura combinațiilor. *Polarizabilitatea de legătură* poate fi descompusă de asemenea în polarizabilități direcționale. Deoarece legătura simplă are simetrie aproape axială, polarizabilitatea sa poate fi redusă la două componente: longitudinală α_1 și transversală α_2.

În tabloul XIX—2 sînt date aceste polarizabilități[1]) pentru un grup de legături. Însumarea lor vectorială trebuie să dea polarizabilitățile direcționale.

Polarizabilitățile de legătură au fost utilizate cu succes la elucidarea structurii unor molecule complexe, dificil de determinat prin alte metode. Un exemplu instructiv prezintă monohalogenurile de ciclohexil. Presupunînd că inelul ciclohexanului are formă de scaun există două structuri posibile, în care halogenul este legat ecuatorial sau axial. Constantele Kerr, calculate[2]) și observate, reproduse în tabloul XIX—3, dovedesc că structura ecuatorială este cea corectă.

[1]) G. K. Denbigh, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 936 (1940).
[2]) J. C. D. Brand, J. C. Speakman, op.cit., p. 179.

TABLOUL XIX — 2

Polarizabilităţi de legătură

Legătura	$\alpha_1 \cdot 10^{25}$ cm^3	$\alpha_2 \cdot 10^{25}$ cm^3
C—H	7,9	5,8
C—Cl	36,7	20,8
C—B	50,4	28,8
C—C	18,8	0,2
C_{aril}—C_{aril}	22,5	4,8
C=C	28,6	10,6
C=C (aril)	35,4	12,7
C=O	19,9	7,5
C=S	74,7	27,7
C=N	31	14
N≡N	24,3	14,3
S—H	23,0	17,2
S=O	29,0	14,7

TABLOUL XIX — 3

Constanta mol. Kerr. 10^{12} la 25°C

Halogen	calc.		exp.
	Ecuat.	Axial	
Cl	130	42	122
Br	179	82	181
I	246	152	249

Constantele Kerr au fost măsurate în soluţie de CCl_4.

Ţvetkov şi Marinin[1]) au determinat efectul Kerr în soluţiile alcoolilor alifatici. Utilizînd valorile polarizabilităţilor α_1 şi α_2 pentru legăturile C—C şi C—H, ale momentelor de dipol pentru legăturile C—O şi O—H au calculat constantele K pentru alcoolii: $C_nH_{2n+1}OH$ cu $n = 3, 4, 5, 7, 8, 9, 12, 14, 16, 18, 26$. În figura XIX—2 sînt date valorile experimentale

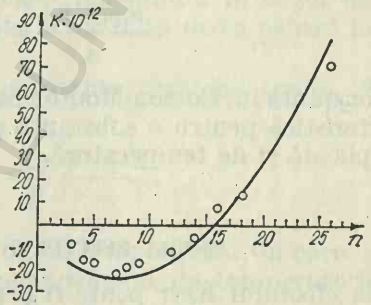


Fig. XIX—2. — Constanta Kerr a alcoolilor alifatici în funcţie de lungimea catenei.

şi curba teoretică privind dependenţa constantei K de numărul n al atomilor de carbon din catenă. Concordanţa dintre datele experimentale şi curba teoretică arată că, în soluţii, catenele alcoolilor se comportă ca formaţiuni rigide.

[1]) V. N. Ţvetkov, V. A. Marinin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 52, 67 (1948); W. Wolkenstein, op. cit., p. 373.

Capitolul XX

EFECTUL COTTON—MOUTON

Un corp optic izotrop devine birefringent cînd este supus acţiunii unui cîmp magnetic puternic, perpendicular pe direcţia razei luminoase. Fenomenul, numit *efectul Cotton-Mouton* [1]) este întru totul analog efectului electro-optic al lui Kerr. În consecinţă, o relaţie analogă relaţiei (XIX, —a) este valabilă pentru birefringenţa observată :

$$\frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{n} = C_m H^2,$$

C_m fiind constanta lui Cotton-Mouton care poate fi pozitivă sau negativă. Este caracteristică pentru o substanţă şi depinde de lungimea de undă a radiaţiei aplicată şi de temperatură.

1. TEORIA EFECTULUI COTTON-MOUTON

Teoria efectului Kerr poate fi nemijlocit extinsă la efectul Cotton-Mouton. Producerea birefringenţei este atribuită orientării moleculelor sub acţiunea cîmpului, care acum este magnetic. În aceste condiţii, două proprietăţi sînt hotărîtoare : anizotropia susceptibilităţii diamagnetice a moleculelor (care ia locul anizotropiei polarizabilităţii statice de la efectul Kerr) şi prezenţa dipolilor magnetici permanenţi (care corespunde prezenţei dipolilor electrici de la efectul Kerr). Formulele deduse pentru efectul lui Kerr pot fi preluate imediat, înlocuind polarizabilităţile electrice statice prin polarizabilităţile magnetice β (care reprezintă susceptibilitate pe moleculă) iar componentele electrice ale dipolilor, prin componentele magnetice. Deoarece sînt rare moleculele cu dipoli magnetici permanenţi, este suficient să ne oprim, pentru gaze, numai la anizotropia polarizabilităţii dată de prima din ecuaţiile (XIX, 1—10)—(XIX, 1—11) :

$$C_m = \frac{\pi N}{15\, kT}(\beta_1 - \beta_2)(\alpha_1^0 - \alpha_2^0) + (\beta_2 - \beta_3)(\alpha_2^0 - \alpha_3^0) + (\beta_3 - \beta_1)(\alpha_3^0 - \alpha_1^0). \qquad (XX, 1—1)$$

[1]) A. Cotton, H. Mouton, *Compt. rend.*, **145**, 229 (1907); *Ann. Chim.phys.*, **19**, 153 (1910); **20**, 194 (1910).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul unui elipsoid simetric al polarizabilităţilor optice, $\alpha_2^0 = \alpha_3^0$, cînd rezultă formula simplă :

$$C_m = \frac{\pi N}{5\,kT}(\bar{\beta} - \beta_1)(\alpha_2^0 - \alpha_1^0), \qquad (XX,1-2)$$

în care s-a introdus polarizabilitatea magnetică medie $\bar{\beta}$:

$$\bar{\beta} = \frac{1}{3}(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3). \qquad (XX,1-3)$$

Formulele deduse mai înainte sînt valabile pentru gaze. Constanta lui Cotton-Mouton se determină însă prin măsurători efectuate în lichide. Pentru a fi extinsă la lichide, ecuaţia (XX, 1—2) trebuie completată, devenind :

$$C_m = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{12n^2\,\bar{\alpha}^0}\,\frac{\alpha_2^0 - \alpha_1^0}{5\,kT}\,(\bar{\beta} - \beta_1). \qquad (XX,1-4)$$

Ecuaţia se bazează pe teoria lui Langevin, în care se presupune că moleculele nu se influenţează reciproc prin orientarea lor în cîmpul magnetic. Această cerinţă nu poate fi suficient îndeplinită în cazul lichidelor. De aceea ecuaţia (XX, 1—4) nu poate fi utilizată decît pentru indicaţii calitative.

De menţionat că cercetînd substanţe organice topite, Sălceanu[1]) a stabilit ecuaţia :

$$C_m = \frac{K\rho}{T}\,\frac{n^2+2}{n}, \qquad (XX,1-5)$$

care exprimă variaţia constantei C_m cu temperatura, în care ρ reprezintă densitatea, iar K o constantă independentă de temperatură.

Pentru variaţia constantei C_m cu lungimea de undă s-a propus ecuaţia[2]) :

$$C_m = A\,\frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_b^2}, \qquad (XX,1-6)$$

în care A şi λ_b sînt constante. O ecuaţie asemănătoare este valabilă şi pentru efectul Kerr.

2. APLICAŢII ŞI REZULTATE

În gaze, efectul Cotton-Mouton este foarte mic şi nu poate fi măsurat decît în gaze dense, la presiuni ridicate. În lichide însă este mai uşor accesibil măsurătorilor.

---

[1]) C. SĂLCEANU, *Compt. rend.*, **194**, 863 (1932).
[2]) J. R. PARTINGTON, II, op. cit., p. 286.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Constanta lui Cotton-Mouton este mai mare la compușii aromatici decît la cei alifatici. Compuși alifatici saturați, cu catenă liniară, au constante C_m negative, pe cînd compușii nesaturați care conțin grupa carbonil C=O și compușii ciclici, cum este benzenul, au constante pozitive. În general, legăturile simple conduc la constante negative, legăturile duble, la constante pozitive. La hidrocarburile cu catenă liniară, constanta negativă crește cu lungimea catenei. Radicalii CH_3, OH tind să imprime caracter mai negativ constantei C_m. Sălceanu a arătat că în compușii ciclici, constanta crește cu numărul nucleelor benzenice: la fenantren, naftalină, benzen. Se pare că constanta C_m crește cu pătratul numărului de nuclee benzenice din compusul aromatic.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXI

ÎMPRĂȘTIEREA LUMINII DIN SPECTRUL VIZIBIL (ÎMPRĂȘTIERE RAYLEIGH)

Din radiația care cade pe o moleculă, o mică parte este împrăștiată lateral. Radiația împrăștiată posedă aceeași frecvență ca și radiația incidentă și este coerentă cu aceasta. La împrăștierea coerentă sînt de deosebit două cazuri, după cum frecvența radiației este mai mare sau mai mică decît frecvența oscilatorilor moleculari. În primul caz, cînd se utilizează spre exemplu raze Roentgen, electronii din atomi sau molecule, se comportă ca și cînd ar fi practic liberi și în interiorul atomilor sau moleculelor au loc interferențe ale radiației împrăștiate. Acest caz a fost tratat în § II,5.

În al doilea caz nu mai au loc interferențe în interiorul particulelor. Caracteristic pentru acest fel de împrăștiere — așa-numita *împrăștiere Rayleigh* — este faptul că radiația împrăștiată lateral este total sau parțial polarizată după cum polarizabilitatea moleculelor are simetrie sferică sau este nesimetrică. Din gradul de polarizare se pot trage concluzii privind anizotropia moleculelor ca și din efectul Kerr. Capitolul de față are ca obiect acest din urmă gen de împrăștiere.

1. TEORIA ÎMPRĂȘTIERII RAYLEIGH

Rayleigh a dedus dependența de lungimea de undă a luminii împrăștiate, mai întîi, din considerații de dimensiuni. Astfel, intensitatea luminii împrăștiată de un centru de împrăștiere, la distanța r este proporțională cu $1/r^2$, pe cînd amplitudinea a este proporțională cu $1/r$. Ea este totodată proporțională cu volumul v al centrului de împrăștiere și cu amplitudinea A a luminii incidente. Deci

$$a = C' A \frac{v}{r},$$

C', fiind o constantă. Cum raportul a/A este un simplu număr, C' trebuie să aibă dimensiunea $\frac{r}{v} = \frac{1}{\text{lungime}^2}$. Cu excepția distanței r, singura

mărime care poate fi luată în considerare este lungimea de undă λ a radiației. Atunci

$$a = C A \frac{v}{r \lambda^2},$$

C fiind o nouă constantă. Deoarece intensitatea I este proporțională cu pătratul amplitudinii, se obține relația:

$$I = CA^2 \frac{v^2}{r^2 \lambda^4}, \qquad (XXI, 1-1)$$

din care rezultă că intensitatea radiației împrăștiată este invers proporțională cu puterea a 4-a a lungimii de undă. Introducînd frecvența ν în locul lungimii de undă, relația precedentă devine:

$$I = \frac{CA^2 v^2}{c^4 r^2} \nu^4. \qquad (XXI, 1-2)$$

Intensitatea I este proporțională cu puterea a 4-a a frecvenței radiației[1]).

În lumina teoriei vechi a elasticității eterului luminos, Rayleigh a arătat că atunci cînd distanța dintre particulele care împrăștie lumina, este mai mare decît $\lambda/2$, indicele de refracție n_0 al mediului apare, datorită particulelor, la valoarea mărită n:

$$n - n_0 = N_1 v \frac{\rho - \rho'}{\rho}, \qquad (XXI, 1-3)$$

unde N_1 reprezintă numărul particulelor în unitatea de volum, v volumul unei particule, ρ și ρ' densitatea optică a mediului, respectiv a particulelor.

Pentru a trata fenomenul de împrăștiere a luminii cu ajutorul teoriei electro-magnetice a lui Maxwell, vom asimila particulele (moleculele, atomii) cu oscilatorii liniari în care cîmpul electric din radiația incidentă produce momentul:

$$\mu_i = \bar{\alpha} E = \bar{\alpha} E_0 \sin 2\pi \nu t. \qquad (XXI, 1-4)$$

Mărimile care figurează în această relație au semnificările cunoscute. Energia S_1 emisă de oscilator în unitatea de timp:

$$S_1 = \frac{(2\pi\nu)^4}{3c^3} \mu_i^2 = \frac{(2\pi\nu)^4}{3c^3} \bar{\alpha}^2 E_0^2 \qquad (XXI, 1-5)$$

rezultă din teoria oscilatorului liniar a lui Herz[2]) și va fi pusă la baza considerațiilor următoare. Deoarece momentul indus este în fază cu vec-

---

[1]) Frecvența radiației împrăștiate este presupusă egală cu frecvența radiației incidente Pentru structura fină a radiației de împrăștiere. M. W. Wolkenstein, op.cit., p. 352.

[2]) Teoria oscilatorului lui Herz: G. Joos, op.cit., p. 297; Cl. Schaefer, III, op. cit., p. 331; A. Eucken, I, op. cit., p. 209.

torul electric din radiaţia incidentă, lumina împrăştiată este coerentă cu radiaţia primară. În gazele ideale, particulele se mişcă independent unele de altele şi distanţele dintre ele sînt repartizate cu totul neregulat. Între momentele individuale μ_i ale moleculelor nu există nici o relaţie de fază şi lumina împrăştiată nu interferează, deşi este coerentă cu radiaţia incidentă. În cristale, dimpotrivă, există relaţii determinate de fază între centrele de împrăştiere şi lumina împrăştiată de cristale este stinsă în cea mai mare parte prin interferenţă.

Din relaţia (XXI, 1 — 1) rezultă că radiaţiile cu lungime de undă mică vor fi cu mult mai tare împrăştiate decît cele cu lungime de undă mare. Pe această regularitate se bazează culoarea albastră a cerului. Partea din spectru cu lungime mică de undă este împrăştiată mai tare decît partea corespunzătoare radiaţiei galbene şi roşii, rezultînd astfel o culoare albastră. Pentru prima dată, culoarea cerului a fost raportată la împrăştierea luminii de moleculele gazoase din atmosferă de către Rayleigh. De aceea, împrăştierea coerentă a radiaţiilor în gaze este denumită *împrăştiere Rayleigh*.

Cînd particulele care produc împrăştierea au simetrie sferică în raport cu polarizabilitatea $\bar{\alpha}$, momentul indus μ_i este orientat în direcţia vectorului electric din radiaţia incidentă. Vectorul electric al radiaţiei împrăştiate oscilînd paralel cu direcţia momentului μ_i, oscilează paralel cu vectorul electric din radiaţia primară. Dacă aceasta este liniar polarizată, se obţine de asemenea o radiaţie împrăştiată liniar polarizată, a cărei intensitate depinde de direcţie. La iluminare cu lumină albă se obţine, privind perpendicular pe direcţia de incidenţă, lumină împrăştiată liniar polarizată al cărei vector electric este perpendicular pe planul format de direcţia de incidenţă şi direcţia de observaţie. Privind în oricare altă direcţie, intervine o componentă normală care creşte cînd unghiul dintre direcţia de incidenţă şi de observaţie scade. Radiaţia de împrăştiere este deci incomplet polarizată sau *depolarizată*. În direcţia luminii incidente, rezultă lumină naturală.

Experienţa a arătat că la unele gaze (îndeosebi monoatomice) la ale căror molecule li se poate atribui simetrie sferică, privind lumina împrăştiată perpendicular pe direcţia de incidenţă, aceasta este complet polarizată : oscilatorii vibrează numai în direcţia luminii incidente. Cel mai mare număr de molecule manifestă însă o depolarizare parţială a luminii împrăştiate. De aici urmează că în aceste cazuri momentul indus nu vibrează exclusiv în direcţia cîmpului incident, adică polarizabilitatea α nu mai este independentă de direcţie ci este diferită pentru diferitele direcţii din moleculă.

Pentru a deduce expresia gradului de depolarizare, vom presupune că lumina primară este nepolarizată iar molecula posedă o polarizabilitate finită α_1 într-o singură direcţie caracteristică. Elipsoidul de polarizabilitate degenerează aici într-o dreaptă. Gradul de depolarizare pentru moleculele care ar avea un elipsoid de polarizabilitate de altă formă urmează să fie cuprins între valoarea corespunzătoare simetriei sferice a polarizabilităţii şi cazul limită de degenerare menţionat.

Să presupunem că unica axă de polarizabilitate a moleculelor face cu direcția axei x unghiul ϑ : fig. XXI — 1. Oscilatorul cu direcția OP nu va fi atunci complet activat deoarece vectorul radiației primare este

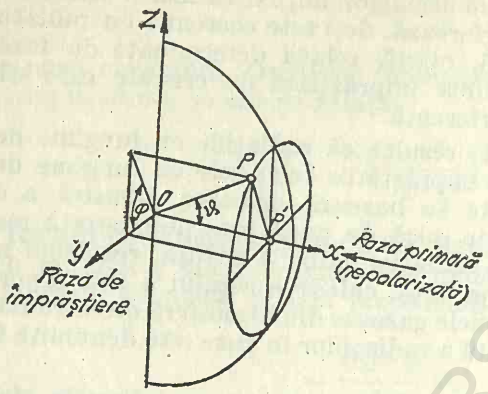


Fig. XXI—1. — Pentru deducerea gradului de depolarizare.

eficient numai în proporție $\frac{PP'}{OP} = \sin\vartheta$. Amplitudinii în direcția OP îi revine deci expresia : $E_{OP} = E_0 \sin\vartheta$. Momentul indus în direcția OP este atunci : $\mu_{OP} = \alpha_1 E_0 \sin\vartheta$. Pentru iradiere în direcția y, perpendiculară pe radiație inițială sînt eficiente următoarele componente :

$$\mu_x = \mu_{OP} \cos\vartheta = \alpha_1 E_0 \sin\vartheta \cos\vartheta, \text{ în direcția } x,$$

$$\mu_z = \mu_{OP} \sin\vartheta \cos\varphi = \alpha_1 E_0 \sin\vartheta \sin\vartheta \cos\varphi, \text{ în direcția } z.$$

Intensitățile de împrăștiere fiind proporționle cu pătratul momentelor se obține, mediind pentru toate pozițiile axei OP în spațiu :

$$\frac{J_{\parallel}}{J_{\perp}} = \frac{\mu_x^2}{\mu_z^2} = \frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} (\sin\vartheta \cos\vartheta)^2 \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \sin^4\vartheta \cos^2\varphi \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi} \cdot \quad \text{(XXI, 1 — 6)}$$

Raportul $\frac{J_{\parallel}}{J_{\perp}}$ reprezintă gradul de depolarizare. La integrare, din numărătorul expresiei rezultă $\frac{8\pi}{15}$ iar din numitorul său $\frac{16\pi}{15}$. Se obține astfel rezultatul :

$$\Delta = \frac{J_{\parallel}}{J_{\perp}} = \frac{1}{2}. \qquad \text{(XXI, 1 — 7)}$$

Este valoarea teoretică maximă a gradului de depolarizare, Δ, pentru particule polarizabile într-o singură direcție.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Pentru un elipsoid de polarizabilitate, cu polarizabilitățile principale α_1, α_2, α_3, gradul de depolarizare trebuie să se afle între 0 și 1/2. Efectuînd calcule ca mai înainte și utilizînd lumină primară nepolarizată, se obține :

$$\Delta = \frac{J_{||}}{J_{\perp}} = \frac{6\,\gamma^2}{5(3\bar{\alpha})^2 + 7\,\gamma^2}, \qquad \text{(XXI,1 — 8)}$$

unde $\bar{\alpha}$ este polarizabilitatea medie, $\frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$, iar mărimea γ este dată de relația :

$$\sqrt{\frac{1}{2}[(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2]}.$$

Prin mici transformări, ecuația (XXI, 1 — 8) poate fi adusă la forma :

$$\frac{10\,\Delta}{6 - 7\Delta} = 2\left(\frac{\gamma}{3\bar{\alpha}}\right)^2 = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)^2}, \qquad \text{(XXI, 1 — 9)}$$

sub care se întîlnește frecvent.

Să menționăm că întrebuințînd lumină primară polarizată, gradului de depolarizare Δ' îi revine expresia :

$$\Delta' = \frac{\Delta}{2 - \Delta} = \frac{3\gamma^2}{5(3\bar{\alpha})^2 + 4\gamma^2}, \qquad \text{(XXI, 1—10)}$$

în care diferitele mărimi au semnificările din (XXI, 1 — 8)[1]).

2. APLICAȚII

Din valorile experimentale ale gradului de depolarizare se pot deduce, în condiții determinate, polarizabilitățile moleculelor. Dispunem, în acest scop de două ecuații : expresia polarizabilității medii $\bar{\alpha}$ și ecuația (XXI, 1 — 9). În cazul general cînd $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$, polarizabilitățile principale nu pot fi calculate din valorile experimentale ale gradului de depolarizare fără ipoteze sau condiții auxiliare. Dacă spre exemplu, moleculele au simetrie axială ($\alpha_2 = \alpha_3$), numărul necunoscutelor se reduce la două și problema poate fi rezolvată. În acest caz, ecuația (XXI, 1 — 9) devine :

$$\frac{10\,\Delta}{6 - 7\,\Delta} = \frac{2(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{9\,\bar{\alpha}^2} = \frac{2(\bar{\alpha} - \alpha_2)^2}{\bar{\alpha}^2}. \qquad \text{(XXI, 2 —1)}$$

Cum polarizabilitatea medie $\bar{\alpha}$ poate fi dedusă din măsurători refractometrice, ecuația (XXI,2—1) și expresia polarizabilității medii permit eva-

[1]) Pentru împrăștierea luminii prin lichide și cristale: M. W. Wolkenstein, op.cit., p. 349. Împrăștierea luminii prin soluții de polimeri și de metale coloidale: J. R. Partington, op.cit., p. 250—254, unde este indicată și o bogată bibliografie.

luarea celor două polarizabilități, α_1 și α_2 ($= \alpha_3$). Pentru a decide dacă $\bar{\alpha} > \alpha_2$ sau $\bar{\alpha} < \alpha_2$ urmează să se țină seamă de faptul că la moleculele liniare, polarizabilitatea α_1 în direcția x (a axei internucleare la moleculele binare) este mai mare decît celelalte două polarizabilități (α_2, α_3)

TABLOUL XXI – 1

Substanța	$(n_D - 1)10^4$	$\bar{\alpha} \cdot 10^{25}$ cm³	$\Delta \cdot 100$	$(\alpha_1 - \alpha_2)10^{25}$ cm³	$\alpha_1 \cdot 10^{25}$ cm³	$\alpha_2 \cdot 10^{25}$ cm³
H_2	1,4	7,9	0,9	2,16	9,34	7,18
N_2	3,01	17,6	3,6	9,3	23,8	14,5
O_2	2,74	16,0	6,4	11,4	23,5	12,1
CO	3,38	19,5	3,2	9,75	26,0	16,25
CO_2	4,49	26,5	7,24	20,4	40,1	19,7
N_2O	5,07	30,0	10,2	27,9	48,6	20,7
C_2H_6	7,53	45,3	1,3	14,5	55	40,5
C_6H_6	18,2	103,2	4,45	−59,6	63,5	123,1

din direcții perpendiculare pe această axă. Deci, în acest caz $\bar{\alpha} > \alpha_2$. Pentru moleculele ciclice, cum este benzenul, polarizabilitatea în direcția axei de simetrie este mai mică decît în direcțiile perpendiculare pe aceasta. Aceste proprietăți reies și din tabloul XXI – 1, în care sînt date polarizabilitățile cîtorva molecule cu simetrie axială, deduse din indicii de refracție și gradul de depolarizare.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXII

ACTIVITATEA OPTICĂ NATURALĂ

Numeroase substanţe au proprietatea de a roti planul luminii polarizate care le parcurge. Această proprietate, numită *activitate optică*, are o importanţă deosebită pentru determinarea structurii moleculelor. I se spune activitate optică *naturală* spre a o deosebi de rotaţia magnetică (efectul Faraday) care va forma obiectul unui alt capitol.

1. ISTORIC. GENERALITĂŢI

Substanţele care prezintă activitate optică pot fi solide (cristale), lichide şi amestecuri de lichide sau soluţii ale unor solide. Cristalele optic active se împart în două clase. Din prima clasă fac parte cristalele care prezintă activitate optică numai în stare cristalină dar îşi pierd activitatea prin topire sau disolvare. Aşa se comportă cristalele izotrope de clorat şi bromat de sodiu, sulfoantimoniat de sodiu, acetat de uranil şi de sodiu, numeroase cristale uniaxe — de cuarţ, ditionaţii metalelor alcaline (K, Rb, Cs) şi alcalino-teroase (Ca, Sr), sulfatul de etilendiamină, benzilul... un mare număr de cristale biaxe ca sulfatul de litiu, de sodiu, de zinc, de hidrazină, oxalatul de amoniu, formiatul de bariu, de plumb,...

În a doua clasă se află cristale uniaxe şi biaxe care prezintă activitate optică în stare cristalină şi amorfă, gazoasă şi în soluţii. Dintre cristalele uniaxe menţionăm: tartraţii alcalini (de Rb, Cs), trioxalatul de iridiu şi potasiu, sulfatul de strihnină, camforul.... Mai numeroase sînt cristalele biaxe din această clasă; acidul tartric şi tartraţii de sodiu, potasiu şi amoniu, tartraţii dubli de sodiu şi potasiu, de sodiu şi amoniu, zahărul, acidul camforic, oxima camforului...

Activitatea optică a fost descoperită [1]) de Arago, în anul 1811, la cristalele de cuarţ. Ulterior, Biot[2]) a pus în evidenţă activitatea optică şi la unele lichide (uleiul de terebentină, de dafin...), la soluţii (apoase de zahăr, de camfor în alcool) şi la gaze. Tot el a definit, pentru lichide

---

[1]) Istoricul activităţii optice este pe larg prezentat de T. M. Lowry: „Optical Rotatory Power", New York, 1935. Republicată în 1964; J. R. Partington, op.cit., IV, p. 200.

[2]) J. B. Biot, *Mém. d l'Inst.*, 13,1 (1812); *Mém.Acad.Sc.*, 1817—1850.

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

și soluții, *puterea rotatorie specifică* $[\alpha]_\lambda^t$ pentru temperatura t și o lungime de undă λ, dată de relația :

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha}{l\rho}, \qquad \text{(XXII, 1 — 1)}$$

α fiind unghiul de rotație a planului de polarizare, l lungimea coloanei de lichid sau de soluție parcursă de lumină, exprimată în decimetri, iar ρ densitatea. Dimensiunile mărimii $[\alpha]$ sînt $M^{-1}L^2$. Dacă c este concentrația soluției în substanță activă, exprimată în grame pe 100 cm³ soluție, atunci :

$$[\alpha]_\lambda^t = 100\frac{\alpha}{lc}. \qquad \text{(XXII, 1—2)}$$

Puterea rotatorie specifică variază obișnuit cu concentrația. Sînt și substanțe, cum este zahărul, la care $[\alpha]_\lambda^t$ este practic independentă de concentrație. În acest caz :

$$c = 100\frac{\alpha}{l[\alpha]_\lambda^t}$$

și măsurarea rotației α poate fi utilizată pentru scopuri analitice.

Se numește *putere rotatorie moleculară* a unei combinații de greutate moleculară M, mărimea definită prin relația :

$$[M]_\lambda^t = M\frac{[\alpha]_\lambda^t}{100}. \qquad \text{(XXII, 1—3)}$$

În sistemul C.G.S., $[M]_\lambda^t$ este de 10 ori mai mare decît cea definită prin (XXII, 1 — 3).

Semnul rotației reclamă de asemenea o definiție. Biot a denumit *dextro-rotatorie* (dextrogiră, d-rotatorie) o substanță care rotește planul luminii polarizate în sensul acelor unui ceasornic, cînd se privește prin ocularul polarimetrului în direcție opusă mersului radiației. Se numește *levo-rotatorie* (levogiră, l-rotatorie) o substanță care, în aceleași condiții, produce o rotație în sens opus acelor unui ceasornic. Chimiștii au păstrat în general aceste denumiri.

Puterea rotatorie a unui cristal este definită prin relația :

$$[\alpha]_\lambda^t = 100\frac{\alpha}{l\rho}, \qquad \text{(XXII, 1—4)}$$

grosimea l fiind acum exprimată în mm. La cristalele solubile, puterea rotatorie este mai mare decît a soluțiilor lor. Nu există nici corespon-

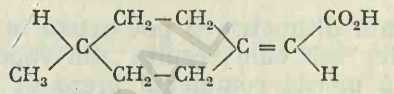
BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

denţă de semn, rotaţia cristalului putînd fi opusă rotaţiei aceleiaşi substanţe în soluţie. Aşa se comportă tartratul de amoniu, de rubidiu : soluţiile lor sînt d-rotatorii iar cristalele, l-rotatorii.

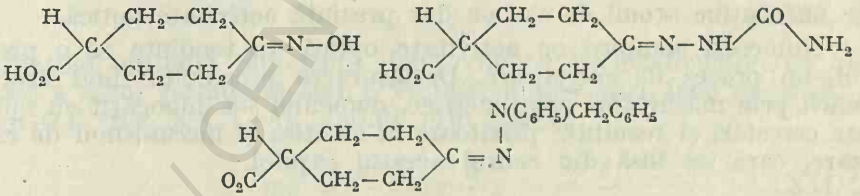
Rotirea planului luminii polarizate la trecerea sa prin lichide şi gaze dovedeşte că fenomenul nu este datorat numai aranjamentului particulelor în reţele ci poate fi uneori o proprietate moleculară.

Mai tîrziu, Pasteur [1]) a arătat că o substanţă optic activă există totdeauna în două modificări din care una roteşte planul luminii polarizate la dreapta iar cealaltă, cu acelaşi unghi, la stînga. În rest, cele două modificări au proprietăţi fizice şi chimice identice. Pasteur a explicat acest fenomen admiţînd că cei doi *antipozi optici* au structuri nesuperpozabile care se comportă ca imaginea faţă de obiect, ca mîna dreaptă faţă de mîna stîngă. Amestecul echimolecular al antipozilor — *racemicul* — nu mai prezintă activitate optică. Desfacerea racemicului în antipozii optici se numeşte *scindare*.

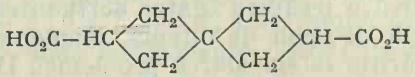
După Le Bel [2]) şi van't Hoff [3]) izomeria optică, caracterizată prin existenţa celor doi antipozi optici, este condiţionată de prezenţa unui atom de *carbon asimetric*, de care sînt legaţi 4 substituenţi diferiţi. Marele număr de substanţe optic active descoperite sau preparate pînă acum au confirmat pe deplin această concepţie. Totodată, prin descoperirea activităţii optice la combinaţii *disimetrice* dar fără atom de carbon asimetric, s-a confirmat şi un vechi principiu al lui Pasteur conform căruia activitatea optică era atribuită disimetriei moleculare. Spre exemplu, a fost scindat în antipozi optici acidul 1-metil-ciclohexiliden-4-acetic :



precum şi oxima, semicarbazona şi fenil-benzil-hidrazona acidului 1-ciclohexanon-4-carboxilic :



şi alţi compuşi similari, denumiţi de Pope centro-asimetrici. Menţionăm de asemenea spiranii, cum este acidul ciclobutan-spiro-ciclobutan-1 :1'-dicarboxilic.

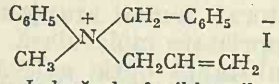


care prezintă activitate optică.

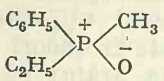
---

[1]) L. Pasteur, *Compt.rend.*, 26 (1848) — 103(1888).
[2]) J. A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim. France*, 22, 337 (1874).
[3]) J. H. van't Hoff, ibid., 23, 295 (1878).

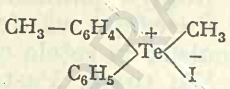
Principiul atomului de carbon asimetric a fost extins și la alte elemente—N, P, As, S, Se, Te, Sn, Si care dau derivați optic activi cînd sînt legați cu 4 radicali diferiți:



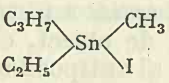
Iodură de fenil-benzil-alil-metil-amoniu



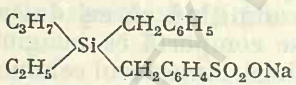
Oxid de fenil-metil-etil-fosfină



Iodură de fenil p-tolilmetil-teluroniu



Iodură de metil-etil-propil-staniu



Etil-propil-dibenzil-silican-sulfonat de sodiu

La marea varietate de compuși optic activi din care am menționat doar cîteva exemple [1]) se adaugă și combinațiile optic active coordinative. Modelul octaedric propus de Werner pentru interpretarea configurației lor în spațiu s-a confirmat prin activitatea optică a compușilor de forma:

$[Co\ en_3]X_3$ (en = etilendiamină, X = atomul unui halogen);

$[Fe(C_2O_4)_3]K_3$, $[Co\ en_2(NH_3)_2]^{+++}$ (*cis*), $[Cr(C_2O_4)_3]K_3$, $[Co\ en_2Cl_2]^{+}$ (*cis*); $[Co\ en_2NH_3Cl]^{++}$

Ionii complecși prezintă disimetrie și pot exista în două forme enantiomorfe nesuperpozabile, așa cum rezultă din reprezentările octaedrice. O mențione deosebită merită complexul preparat de Werner [2]):

$$[Co\{Co(OH)_2(NH_3)_4\}_3]Br_6 2H_2O$$

care nu conține atomi de carbon dar prezintă activitate optică.

Numeroși compuși cu activitate optică au tendința să o piardă printr-un proces de *racemizare*. Desfășurarea procesului fiind ușor de urmărit prin măsurători polarimetrice, domeniul s-a îmbogățit cu numeroase cercetări și rezultate privitoare la cinetica și mecanismul de racemizare, care ies însă din cadrul acestui capitol.

2. TEORIA ACTIVITĂȚII OPTICE

Teoria cantitativă a legăturii dintre activitatea optică și structura moleculară s-a dovedit deosebit de dificilă. Numeroasele teorii propuse [3]) nu au contribuit hotărîtor la elucidarea problemei. Dintre acestea, cîteva vor fi prezentate pe scurt în cele ce urmează.

---

[1]) T. M. Lowry, op. cit., p. 62—70.
[2]) A. Werner, B 47, 3087 (1914).
[3]) O bogată indicație bibliografică este dată de J. R. Partington, op.cit., IV, p. 336.

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ

Bazîndu-se pe teoria polarizării circulare, Fresnel[1]) a dat o explicaţie generală rotaţiei planului de polarizare. Intrînd în substanţa optic activă, o rază de lumină plan-polarizată este desfăcută în două raze circular-polarizate în sens opus, de amplitudine egală cu jumătate din cea incidentă, care se propagă fără deviaţie, însă cu viteze diferite. Ele ies din mediul optic cu diferenţă de fază dar, păstrînd aceeaşi amplitudine, se combină pentru a da o rază plan polarizată, al cărei plan de polarizare este însă rotit faţă de planul razei incidente.

Pentru tratarea cantitativă să reprezentăm vibraţia incidentă prin ecuaţia :

$$y = 2a \sin \omega t. \qquad \text{(XXII, 2—1)}$$

La incidenţă, celor două vibraţii circular polarizate opuse le revin ecuaţiile :

$$x_1 = a \cos \omega t, \quad y_1 = a \sin \omega t \text{ (la dreapta)}, \qquad \text{(XXII, 2—2)}$$

$$x_2 = -a \cos \omega t, \quad y_2 = a \sin \omega t \text{ (la stînga)}.$$

Dacă, în urma diferenţei de viteză, faza vibraţiei a doua depăşeşte cu unghiul δ faza primei, ecuaţiile vibraţiilor, la ieşirea din mediu, devin :

$$x_1 = a \cos \omega t, \quad y_1 = a \sin \omega t$$

$$x_2 = -a \cos (\omega t + \delta), \quad y_2 = a \sin (\omega t + \delta). \qquad \text{(XXII,2—3)}$$

Compunînd vibraţiile, rezultă :

$$x = x_1 + x_2 = a[\cos\omega t - \cos(\omega t + \delta)] = 2a \sin\left(\omega t + \frac{\delta}{2}\right) \sin\frac{\delta}{2},$$

$$y = y_1 + y_2 = a\ [\sin \omega t + \sin\ (\omega t + \delta)] = 2a\left(\sin\omega t + \frac{\delta}{2}\right) \cos\frac{\delta}{2}.$$

(XXII, 2—4)

Ecuaţiile obţinute reprezintă două vibraţii perpendiculare, de aceeaşi fază, a căror rezultantă este o vibraţie liniară care face un unghi α cu axa OY (fig. XXII—1), definit prin relaţia :

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{x}{y} = \operatorname{tg}\frac{\delta}{2}; \quad \alpha = \frac{\delta}{2}. \qquad \text{(XXII, 2—5)}$$

Rotaţia α poate fi exprimată prin lungimile de undă λ_1 şi λ_2 ale vibraţiilor circulare din mediul optic. Dacă d este grosimea stratului străbătut, $d = N_1 \lambda_1 = N_2 \lambda_2$, $N_1 + N_2$ fiind numărul de vibraţii executate pe parcurs de cele două componente. Diferenţa de fază, la ieşirea din mediu, este :

$$\delta = 2\pi (N_1 - N_2) = 2\pi d \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right), \qquad \text{(XXII, 2—6)}$$

[1]) A. Fresnel, *Ann. Chim.*, **28**, 147 (1825).

iar unghiul de rotație α ia valoarea:

$$\alpha = \pi d \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right). \qquad \text{(XXII, 2—7)}$$

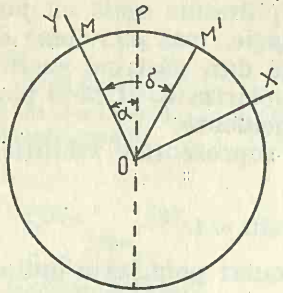


Fig. XXII—1. — Rotația planului de polarizare.

Punînd $\lambda_2 - \lambda_1 = \Delta\lambda$ și observînd că produsul $\lambda_1 \lambda_2$ nu diferă sensibil de λ^2, λ fiind lungimea de undă în vid, ecuația precedentă devine:

$$\alpha = k \frac{d}{\lambda^2}, \qquad \text{(XXII, 2—8)}$$

unde produsul $\pi\Delta\lambda$ a fost înlocuit prin constanta k. Dependența unghiului α de lungimea de undă λ — *dispersia rotatorie* — exprimată prin această relație, fusese stabilită, pe cale experimentală, de Biot.

Dacă n_l și n_r sînt indicii de refracție pentru cele două raze circular-polarizate la stînga și la dreapta, $\frac{\lambda}{\lambda_1} = n_l$, $\frac{\lambda}{\lambda_2} = n_r$, deoarece lungimea

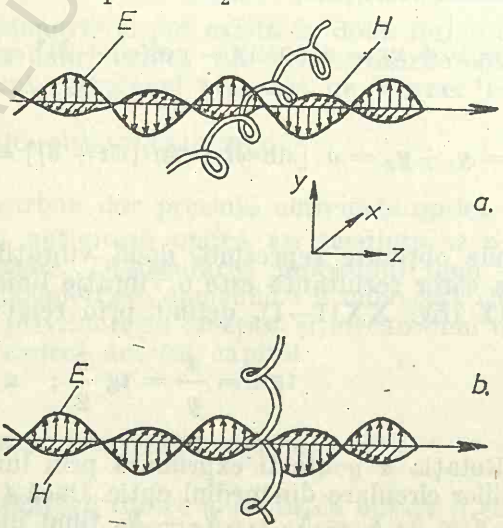


Fig. XXII—2. — Inducerea unui dipol electric (*a*) și inducerea unui dipol magnetic (*b*).

de undă λ este proporțională cu viteza de propagare a luminii în vid iar λ_1 și λ_2 sînt proporționale cu vitezele de propagare în mediul optic. Pe unitatea de lungime ($d = 1$), se obține din (XXII, 2—6):

$$\alpha = \frac{\pi}{\lambda}(n_l - n_r). \qquad \text{(XXII, 2—9)}$$

Activitatea optică apare astfel ca birefringență circulară.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prima teorie satisfăcătoare a activității optice naturale și a dispersiei de rotație (rotatorie) a fost elaborată de Drude[1]). Teoria are la bază ipoteza că mediul optic conține particule încărcate — ioni — care au perioadă proprie de vibrație. Sub acțiunea luminii, particulele execută mișcări de vibrație, cu frecvență mai mult sau mai puțin concordantă cu frecvența radiației. În cristalele, lichidele și soluțiile optic-active, traiectoriile particulelor nu sînt liniare, ca în substanțele transparente obișnuite ci *elicoidale*. Mișcarea elicoidală a particulelor induce, sub acțiunea cîmpului magnetic oscilant din radiație, un dipol electric (fig. XXII—2*a*) a cărui direcție este paralelă cu cîmpul magnetic iar sub acțiunea cîmpului electric, un dipol magnetic paralel cu cîmpul electric (fig. XXI—2*b*). Dacă elicea parcursă de particule este dreaptă rezultă o activitate dextrorotatorie; în caz contrar activitatea este levo-rotatorie.

Pentru puterea rotatorie specifică, teoria[2]) conduce la expresia:

$$[\alpha]=\sum_i \frac{k_i}{\nu_{0i}^2-\nu^2}, \qquad \text{(XXII, 2—10)}$$

în care k_i este o constantă iar ν_0, ca și în (XVIII,1—9), frecvența de absorbție a substanței. Frecvențele ν_{0i} și ν pot fi înlocuite prin lungimile de undă corespunzătoare:

$$[\alpha]=\sum_i \frac{a_i}{\lambda^2-\lambda_{0i}^2}, \qquad \text{(XXII, 2—11)}$$

a_i este o nouă constantă. Mai ales sub această din urmă formă se întîlnește ecuația de dispersie rotatorie a lui Drude.

Deoarece ionii și electronii sînt legați cvasielastic, mișcarea lor elicoidală nu poate fi asociată cu nici o forță cunoscută. De aceea Born[3]) consideră inacceptabil mecanismul propus de Drude pentru explicarea activității optice. În teoria sa, presupune existența a cel puțin 4 oscilatori neplanari, *cuplați* izotrop care se polarizează de vectorul electric din lumina polarizată. Cîmpul produs de fiecare oscilator acționează asupra celorlalți prin forțe de cuplare. Micile diferențe de fază în părți din lumina incidentă care ajunge la diferiții oscilatori joacă un rol esențial în teorie.

Forțele care acționează asupra unei particule depind de deplasarea tuturor celorlalte particule legate din moleculă. Dimensiunile moleculei nu trebuie să fie neglijabile comparativ cu lungimea de undă a radiației, deoarece se presupune că lumina ajunge la diferitele părți din moleculă in intervale diferite de timp.

---

[1]) P. Drude, *Ann. Physik.*, **48**, 536 (1893).

[2]) Pentru prezentarea amănunțită a teoriei și desfășurarea calculelor: W. Kauzmann, „Quantum Chemistry", New York, 1957, p. 616—636.

[3]) M. Born *Ann. Physik.*, **55**, 177 (1918).

O simplificare rezultă cînd cei 4 oscilatori ocupă vîrfurile unui tetraedru format din 4 triunghiuri congruente. Formula unghiului de rotație pentru cel mai simplu model al lui Born:

$$\alpha = 3{,}49 \cdot 10^{-11} \rho \frac{(n^2+2)}{M\lambda^2} \frac{\lambda_I^3 \lambda_{II}^3}{\lambda_{II}^2 - \lambda_I^2} \frac{1}{l^3} \frac{\frac{d}{l}\left(\frac{d^2}{l^2} - \frac{1}{2}\right)^2}{\left(\frac{d^2}{l^2} + \frac{1}{2}\right)^6}, \quad \text{(XXII, 2—12)}$$

este complicată și nu redă satisfăcător datele experimentale. Mărimile d și l reprezintă distanțe interne din model iar λ și λ_I, λ_{II}, lungimi de undă caracteristice; celelalte mărimi au semnificări cunoscute.

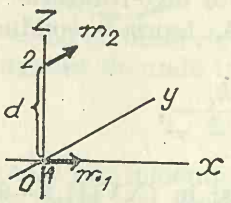


Fig. XXII — 3. — Modelul unei molecule optic-activă.

Teoria lui Kuhn[1]) reprezintă o versiune simplificată a teoriei lui Born. Cei 4 oscilatori izotropi sînt înlocuiți prin doi oscilatori liniari *anizotropi*. Particula 1 (fig. XXII—3) este legată elastic de poziția sa de repaus așa ca ea să oscileze numai în direcția Ox. Particula 2, la distanța d de prima, poate oscila numai în direcția Oy. Masele m_1, m_2 și sarcinile e_1, e_2 ale particulelor sînt legate de masa m și sarcina e a electronului prin relațiile:

$$\frac{e_1^2}{m_1} = f_1 \frac{e^2}{m}, \quad \frac{e_2^2}{m_2} = f_2 \frac{e^2}{m}. \quad \text{(XXII, 2—13)}$$

Cînd o vibrație plan-polarizată cade pe sistemul cuplat dinspre z negativ și distanța d care separă particulele este egală cu $\lambda/4$, Kuhn a arătat că componenta circular-polarizată la dreapta va accelera ambele particule, pe cînd cea polarizată la stînga va accelera una și va întîrzia pe cealaltă. Dacă frecvența vibrației incidente diferă de cele două frecvențe proprii ale sistemului, se produce o diferență între indicii de refracție în raport cu cele două componente circulare și deci activitate optică. Dacă frecvența incidentă este egală cu una din frecvențele proprii ale sistemului, se produce o diferență în puterea absorbantă a celor două componente circulare și ia astfel naștere dicroismul circular.

Considerînd o moleculă ipotetică care ar conține doi astfel de oscilatori slab cuplați, Kuhn a dedus următoarea expresie pentru rotația pe cm a unei substanțe optic activă:

$$\alpha = \text{const.} \left[k_{12}\, d \frac{\nu^2}{\nu_1^2 - \nu_2^2} \left(\frac{1}{\nu_1^2 - \nu^2} - \frac{1}{\nu_2^2 - \nu^2} \right) \right], \quad \text{(XXII, 2—14)}$$

---

[1]) W. Kuhn, *Z. phys. Chem.*, **B 4**, 14 (1929); **B. 63**, 190 (1930).

în care k_{12} este o constantă care caracterizează forţa de cuplare dintre oscilatori, ν_1 şi ν_2 frecvenţele proprii ale oscilatorilor; celelalte mărimi au semnificările obişnuite. Pentru sisteme cu un număr oarecare de electroni, legaţi în mod arbitrar cu poziţiile lor de repaus şi cuplaţi între ei, Kuhn a dedus ecuaţia generală:

$$\alpha = \nu^2 \sum_i \frac{a_i}{\nu_i^2 - \nu^2}, \qquad \text{(XXII, 2—15)}$$

în care $\sum_i a_i = 0$.

Cu toate calităţile sale, modelul lui Kuhn prezintă o imagine cu totul incompletă despre moleculă. Chiar şi cele mai simple molecule optic active, cu un singur carbon asimetric, depăşesc modelul, deoarece cei 4 radicali diferiţi implică 4 oscilatori prin care ar putea fi reprezentate. Condiţii favorabile pentru aplicarea modelului oferă moleculele cu simetria axială cum sînt spiranii şi ionii cu simetrie ridicată de tipul cobalti-oxalaţilor complecşi, a căror activitate optică este datorată unei repartiţii disimetrice a unor grupe simple şi nu creşterii numărului de radicali distincţi din moleculă.

Au fost elaborate numeroase alte teorii moleculare ale activităţii optice[1]) a căror prezentare depăşeşte cadrul acestei lucrări.

3. REZULTATE, APLICAŢII

Dispersia rotatorie a numeroase substanţe şi soluţii a format obiectul unor amănunţite studii[2]) experimentale, îndeosebi după 1920. Primul exemplu, reprodus în tabloul XXII—1, se referă la soluţiile apoase de

TABLOUL XXII — 1

Dispersia rotatorie a zaharozei în soluţii apoase.
$T = 20°C$

Radiaţia	Å	[α] obs. grade	[α] calc. grade	Radiaţia	Å	[α] obs. grade	[α] calc. grade
Li	6 708	50,51	50,50	Fe	4 384	126,5	126,7
Cd	6 438	55,04	55,05	Hg	4 358	129,49	129,37
Zn	6 362	56,51	56,45	Fe	4 337	129,8	129,8
Na	5 893	66,45	66,44	Fe	4 282	133,6	133,6
Hg	5 780	69,22	69,21	Fe	4 272	134,2	134,3
Cu	5 700	71,24	71,30	Fe	4 261	134,9	135,1
Hg	5 461	78,16	78,18	Fe	4 191	140,0	140,2
Cu	5 218	86,21	86,25	Fe	4 144	144,2	143,9
Cu	5 106	90,46	90,44	Fe	3 889	166,7	166,7
Zn	4 811	103,07	103,03	Fe	3 833	171,8	172,3
Zn	4 722	107,38	107,33	Fe	3 826	173,1	173,2
Cd	4 678	109,69	109,58				

[1]) O prezentare sistematică: T. M. Lowry, op.cit., p. 357—392. Teoria cuantică a dispersiei rotatorii: W. Kauzmann, op.cit., p. 703—719.

[2]) T. M. Lowry, op.cit., p. 113—148; pentru metodele polarimetrice de măsură şi aparatură, p. 179—254.

zaharoză. Ecuația de dispersie din care au fost deduse valorile calculate ale puterii rotatorii specifice este deosebit de simplă:

$$[\alpha] = \frac{21.648}{\lambda^2 - 0.0213}.$$

Ecuația redă cu perfectă acuratețe rezultatele măsurătorilor.

În tabloul XXII—2 redăm rezultatele obținute la soluțiile de camforchinonă în benzen. Puterea rotatorie specifică este negativă și în funcție de lungimea de undă este dată de ecuația:

$$[\alpha] = -\frac{13.170}{\lambda^2 - 0.22352}.$$

TABLOUL XXII — 2

Dispersia rotatorie a camforchinonei în soluții de benzen.
$T = 20°C$

Rotația Å	[α] observ. grade	[α] calc. grade	Radiația Å	[α] obs. grade	[α] calc. grade
Li 6 708	— 58,26	— 58,16	Hg 5 780	—118,42	—119,10
Cd 6 438	— 68,60	— 68,93	Cu 5 700	—128,21	—127,65
Zn 6 362	— 72,66	— 72,64	Ag 5 468	—174,83	—174,36
Na 5 893	—105,98	—106,42	Hg 5 460	—176,40	—176,34
Cu 5 782	—117,96	—118,93			

Ultimul exemplu[1]), din tabloul XXII—3 se referă la dispersia anomală a tartratului de etil, a cărui putere rotatorie specifică este dată de ecuația lui Drude cu 2 termeni:

$$[\alpha] = \frac{25.005}{\lambda^2 - 0.03} - \frac{20.678}{\lambda^2 - 0.056}.$$

Schimbarea de semn a rotației are loc cînd:

$$\frac{25.005}{\lambda^2 - 0.03} = \frac{20.678}{\lambda^2 - 0.056} \text{ sau } \frac{\lambda^2 - 0{,}03}{\lambda^2 - 0.056} = \frac{25.005}{20.678}.$$

Condiția de maxim $\frac{d[\alpha]}{d\lambda} = 0$, conduce la expresia:

$$\frac{\lambda^2 - 0.03}{\lambda^2 - 0.056} = \sqrt{\frac{25.005}{20.678}}.$$

[1]) Alte exemple instructive: T. M. Lowry, op.cit. p. 113—148.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL XXII — 3

Dispersia rotatorie a tartratului de etil.
$T = 20°C$

Radiația Å	[α] obs.	[α] calc.	Radiația Å	[α] obs.	[α] calc.
	Citire vizuală			Citire fotografică	
Li 6 708	6,87	6,87	Fe 4 603	4,9	4,5
Cd 6 438	7,38	7,38	Fe 4 475	3,5	3,5
Zn 6 362	7,43	7,43	Fe 4 359	2,1	2,0
Na 5 893	7,82	7,82	Fe 4 315	1,4	1,3
Hg 5 790	7,87	7,87	Fe 4 271	0,7	0,5
Cu 5 700	7,88	7,90	Fe 4 240	0	0,1
Hg 5 460	7,87	7,86	Fe 4 210	— 0,7	— 0,7
Cu 5 218	7,61	6,61	Fe 4 148	— 2,1	— 2,1
Cu 5 105	7,36	7,38	Fe 4 071	— 4,2	— 4,2
Cd 5 085	7,34	7,33	Fe 4 005	— 6,2	— 6,2
Zn 4 810	6,25	6,22	Fe 3 900	—10,3	—10,4
Zn 4 722	5,75	5,75	Fe 3 868	—11,8	—11,8
Cd 4 678	5,45	5,46	Fe 3 860	—12,2	—12,2

Condiția de inflexiune $\frac{d^2[\alpha]}{d\lambda^2} = 0$, ne dă relația:

$$\frac{\lambda^2 - 0.03}{\lambda^2 - 0.055} = \sqrt[3]{\frac{25.005}{20.678}}.$$

Aplicînd aceste ecuații la datele din ultimul tablou se obțin pozițiile exacte ale diferitelor anomalii:
inflexiunea, la 6735 Å ; maximum, la 5628 Å; schimbare de semn, la 4245 Å.

În teoriile prezentate în § XXII,2 activitatea optică a fost privită din punct de vedere fizic, insistîndu-se mai ales asupra producerii rotației planului de polarizare de către un mediu optic-activ. Nu s-a arătat însă cum decurg din asimetria moleculară ecuațiile obținute. Pentru a mijloci această asociere, Gray[1]) a considerat efectul unei unde plan polarizate asupra unei molecule ipotetice formată dintr-un atom central legat de 4 radicali distincți, așezați la vîrfurile unui tetraedru. La aplicarea cîmpului electric din unda luminoasă, se presupune că fiecare atom se polarizează iar momentele electrice induse interacționează între ele. Problema se reduce la calculul polarizării medii produsă de un cîmp oscilant plan-polarizat, în care moleculele au o orientare întîmplătoare. Calculele sînt prea complicate pentru a duce la o formulă explicită pentru rotație. Măsurătorile polarimetrice efectuate asupra tartratului de neodim au adus o confirmare calitativă teoriei: curba dispersiei rotatorii prezintă anomalii în regiunile de absorbție ale tartratului.

În același scop, de Mallemann[2]) atribuie fiecărui radical legat de carbonul asimetric un elipsoid de polarizabilitate, cu trei axe principale

[1]) Gray, *Phys. Rev.*, **7**, 472 (1916).
[2]) R. de Mallemann, *Rev. gen. Sci.*, **38**, 453 (1927); *Trans. Faraday Soc.*, **26**, 281 (1930).

care se intersectează în unghiuri drepte. Electronii din radicali sînt presupuși a fi ținuți în poziții de echilibru prin forțe cvasielastice. Forțe de aceeași natură sînt atribuite legăturilor dintre radicali și atomul de carbon asimetric. Deoarece între electroni nu sînt presupuse forțe de cuplare, aceștia sînt complet independenți unul de altul.

Pentru simplificarea teoriei, de Mallemann consideră molecula CHClBrI în care atomii legați de carbol nuasimetric sînt tratați ca sfere izotrope ale căror polarizabilități medii sînt deduse din refracții atomice. Cei trei halogen-atomi sînt așezați pe axele x, y, z la distanțe de origine egale cu razele atomice. Pe baza acestor premise a dedus, pentru molecula model, următoarea expresie a puterii rotatorii specifice:

$$[\alpha] = \pm \frac{4\pi^3}{27\lambda^2} \frac{N}{M} (n^2+2)^2 A_1 A_2 A_3 A_4 f(a,b,c,p,q,r),$$

unde A_1, A_2, A_3, A_4 sînt refractivitățile celor 4 atomi deduse din refracțiile moleculare ale gazelor, cu ajutorul formulei $A = (n^2-1)\frac{M}{\rho}$ iar $f(a,b,c,p,q,r)$ este o funcție complicată de distanțele a, b, c ale halogenilor de originea axelor și p, q, r sînt lungimile muchiilor înclinate ale tetraedrului. Celelalte mărimi din formulă au semnificările obișnuite.

Cu ajutorul acestei formule, de Mallemann a calculat puterea rotatorie specifică a compusului ipotetic CHClBrI (compusul nu a fost preparat), rezultînd:

$$[\alpha]_D = \pm 3^0,2.$$

Valoarea dedusă este rezonabilă și apropiată de datele observate la moleculele asimetrice simple.

În teoria lui Boys[1]), rotația optică este atribuită interacției mutuale dintre radicalii RR'R''R''' care formează un compus optic activ de forma CRR'R''R'''. Se presupune totodată că fiecare oscilator din moleculă are o poziție de repaus și o polarizabilitate determinată de care trebuie să se țină seama la trecerea unei radiații luminoase prin mediul optic activ. Pentru rotația specifică a unui mediu care conține 4 sfere izotrope la vîrfurile unui tetraedru neregulat, Boys a dedus expresia:

$$[\alpha] = \frac{72900}{32\pi^2 \lambda^2 M N^3} (n^2+2)\ (n^2+5)\ R_A R_B R_C R_D I,$$

unde R_A, R_B, R_C, R_D sînt refractivitățile radicalilor, deduse cu ajutorul formulei lui Lorentz-Lorenz; I este o funcție complicată care conține termenii:

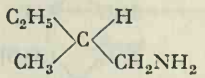
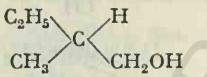
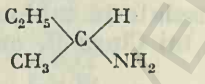
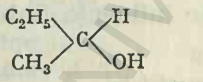
$$\frac{(a-b)(a-c)(a-d)(b-c)(b-d)(c-d)}{(a+b+c+d)^{14}},$$

[1]) S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, A, 144, 655 (1934).

a, b, c, d fiind razele celor 4 radicali. În tabloul XXII—4 sînt date rotaţiile specifice calculate de Boys pentru patru din cele mai simple molecule asimetrice, alături de valorile experimentale. În ciuda simplificărilor introduse în calcule, concordanţa dintre valorile experimentale şi calculate este suficientă pentru a dovedi că teoria nu numai că prevede existenţa activităţii optice dar poate să redea aproximativ valoarea puterii rotatorii specifice.

TABLOUL XXII – 4

Rotaţia specifică a cîtorva molecule

Molecula		$[\alpha]_D$ calc. grade	$[\alpha]_D$ exp. grade
	Amil-amină	3,6	5,86
	Alcool amilic	4,0	5,90
	Butil-amină sec.	7,4	7,44
	Alcool butilic sec.	9,3	13,9

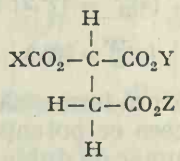
Din concepţiile menţionate rezultă că la o relaţie cantitativă exactă dintre rotaţia specifică şi parametrii moleculari de structură (distanţe interatomice, polarizabilităţi...) nu a parvenit nici una dintre teorii. Cu timpul s-au cristalizat însă mai multe reguli empirice privind legătura dintre activitatea optică şi unele elemente de structură moleculară. Parte din aceste reguli vor fi schiţate în cele ce urmează [1]).

Deoarece puterea rotatorie a unei molecule care conţine un carbon asimetric depinde de deosebirea dintre cei 4 radicali distincţi şi dispare cînd doi din radicali sînt egali, *trebuie ca rotaţia să depindă de o funcţie* π *care conţine diferenţe dintre radicali, numită produs de asimetrie* :

$$\pi = (a - b)(b - c)(c - d)(a - c)(a - d)(b - d).$$

Este *regula lui Crum Brown şi Guye* [2]). Mărimile a, b, c d au fost identificate cu masele radicalilor.

Walden[3]) a arătat că această identificare nu duce la rezultate conforme cu experienţa. Astfel, comparînd activitatea derivaţilor acidului maleic de forma :



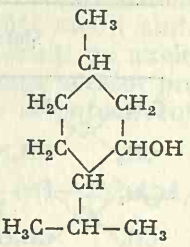
ar fi trebuit ca atunci cînd $X = Y$ sau $X = Z + CH_2$ derivaţii să-şi piardă activitatea optică. În realitate, ei păstrează o putere rotatorie specifică $[\alpha]_D$ de peste $-22°$.

[1]) Pentru o prezentare mai completă : J. R. Partington, IV, op.cit., 340—346.

[2]) Crum Brown, *Proc. Roy. Soc. Educ.*, **17**, 181 (1890); Guye, *Compt. rend.*, **110**, 714 (1890).

[3]) P. Walden, *Z.Phys.Chem.*, **17**, 245 (1895).

O regulă care și-a dovedit deplina valabilitate este *regula empirică a lui Ciugaeff*[1]), susceptibilă de următorul enunț : *Începînd de la un membru al seriei optic active, sporirea greutății moleculare a substituenților nu mai are influență asupra rotației moleculare* [M], *care rămîne aproape constantă.* Pentru stabilirea regulii, Ciugaeff a studiat o serie de esteri ai mentolului optic activ $C_{10}H_{19}OH$:



Rezultatele obținute sînt redate în tabloul XXII—5. Datele din tablou confirmă pe deplin regula lui Ciugaeff, cunoscută sub numele de *regula omologiei.*

O altă regulă privește influența dublelor legături asupra activității optice. În general, *dubla legătură mărește rotația planului luminii polarizate dar influența sa scade cu îndepărtarea de centrul de asimetrie.* În esterii mentolului influența maximă se exercită în poziția α—β (începînd de la gruparea carboxil), scade în poziția β—γ și devine negativă în poziția γ—δ. Următoarele exemple pun de asemenea în evidență influența dublei legături :

TABLOUL XXII — 5

Activitatea optică a esterilor mentolului

Esterul	$[\alpha]_D^{20°}$ grade	$[M]_D^{20°}$ grade
$N_3CCO_2C_{10}H_{19}$	−79,42	−157,3
$H_5C_2CO_2C_{10}H_{19}$	−75,51	−160,2
$H_7C_3CO_2C_{10}H_{19}$	−69,52	−156,9
$H_9C_4CO_2C_{10}H_{19}$	−65,55	−157,3
$H_{11}C_5CO_2C_{10}H_{19}$	−62,07	−157,7
$H_{13}C_6CO_2C_{10}H_{19}$	−58,85	−157,7
$H_{15}C_7CO_2C_{10}H_{19}$	−55,25	−155,8
$H_{17}C_8CO_2C_{10}H_{19}$	−53,16	−157,3

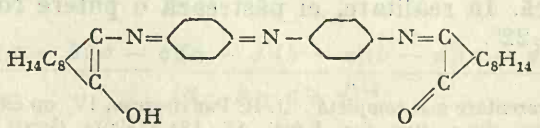
$CH_3(CH_2)_3CO_2R$, $[\alpha]_D^{20°} = 69°,05$, $[M]_D^{20°} = 165°,7$; $CH_3-CH_2-CH=CH-CO_2R$,

$[\alpha]_D^{20°} = 74°,4$, $[M]_D^{20°} = 177°,1$

$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH(CH_3)C_2H_5$, $[\alpha]_D^{15°} = 17°,2$; $C_6H_5-CH=CH-CH(CH_3)C_2H_5$

$[\alpha]_D^{15°} = 50°,3.$

În ultimul exemplu, dubla legătură formează cu nucleul benzenic un sistem de duble legături conjugate, ceea ce potențează activitatea optică. Substanțele care conțin un mare număr de duble legături conjugate sînt caracterizate printr-o mare valoare a rotației moleculare. De exemplu, la compusul :



[1]) L. A. Ciugaeff, *Ber.*, **31**, 360 (1898).

Formarea ciclului lactonic din γ-sau δ-oxiacizi este însoţită de creşterea considerabilă a rotaţiei optice. Tot prin formare de ciclu se explică creşterea rotaţiei poliolilor (manitol, . . .) în urma adăugării acidului boric.

Regula suprapunerii, descoperită de van't Hoff, se referă la prezenţa mai multor atomi de carbon asimetric în moleculă. Activitatea optică este atunci egală cu suma algebrică a mărimilor care corespund grupărilor optic active datorate acestor atomi. Regula, confirmată de Ciugaeff, se aplică satisfăcător cînd centrii de asimetrie sînt îndepărtaţi pentru ca interacţia să nu fie prea mare.

Solvenţii, îndeosebi cei polari, exercită o mare influenţă asupra activităţii optice a substanţei disolvite. În tabloul XXII — 6 este pusă în evidenţă această influenţă prin valorile rotaţiei moleculare a tartratului de etil în diferiţi solvenţi.

TABLOUL XXII — 6

Rotaţia moleculară $[M]^{20°}_{5461}$ *a tartratului de etil* [1])

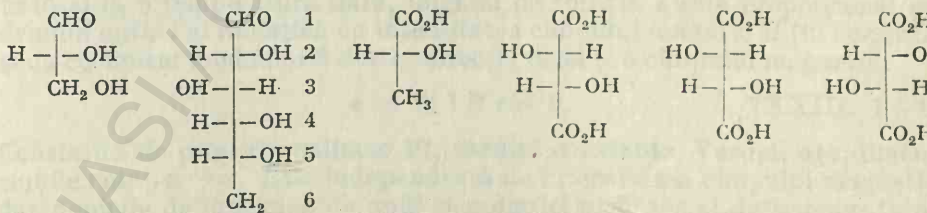
Solvent	$[M]^{20°}_{5461}$ grade	Momentul μ al solventului D
$C_6H_3(CH_3)_3$ sim.	0	0,0
$C_6H_5OCH_3$	5	1,16
C_6H_6	7,4	0,4
$C_6H_5CH_3$	12,5	0,0
C_6H_5I	20,2	1,25
C_6H_5Cl	21,8	1,56
C_6H_5Br	23,0	1,56
C_6H_5CN	67,9	3,85
$C_6H_5NO_2$	80,6	3,90
C_6H_5COH	107,7	2,75

Din tablou reiese de asemenea un oarecare paralelism între rotaţia moleculară şi momentul de dipol al solventului.

Unele particularităţi pe care le prezintă combinaţiile coordinative optic active sînt datorate absorbţiei în domeniul vizibil al spectrului, ceea ce cauzează o dispersie rotatorie anomală, de care nu este cazul să ne ocupăm.

În legătură cu activitatea optică, chimiştii fac deosebire între *configuraţia absolută* şi *relativă* a unei combinaţii. Cu prezentarea succintă a acestei chestiuni vom încheia capitolul de faţă.

Deoarece în trecut nu părea posibilă determinarea configuraţiei absolute, Fischer [2]) a căutat metode pentru a stabili configuraţia unei combinaţii în raport cu cea atribuită unui compus de referinţă. S-a ales în acest scop aldehida glicerică dextro-rotatorie care a fost numită D-gliceroză. În reprezentarea plană, carbonul asimetric este considerat în planul hîrtiei,



D-gliceroză | *D*-glucoză | Acid D(−) lactic | Acid mezo-tartric | Acid D(−) tartric (l-tartric) | Acid L(+) tartric

[1]) M. W. Wolkenstein, op. cit., p. 389.
[2]) E. Fischer, **B. 24**, 2683 (1891); **29**, 1377 (1896).

atomul de hidrogen și grupul OH în fața acestui plan iar celelalte două grupe în spatele său.

Compușii care într-un fel pot fi raportați la D-gliceroză aparțin familiei D iar enantiomorfii corespunzători, cu configurație opusă, familiei L. Astfel, D-glucoza poate fi legată de D-gliceroză prin reacția cu cianhidrină, dovedind că în glucoză carbonul 5 are aceeași configurație ca în D-gliceroză. De subliniat că prefixele D și L nu indică semnul rotației optice care urmează să fie notat prin (+) și (—) sau (dextro) și (laevo). Spre exemplu, acidul lactic se raportă configurațional la D-gliceroză dar este laevo-rotatoriu și îi revine denumirea de acid D(—) lactic sau D(laevo) lactic. Enantiomorful său este acidul L(—) lactic sau L(laevo) lactic. Configurațiile celor trei acizi tartrici sînt cele în general admise. Prefixele d și l ca și denumirile laevo și dextro sînt curent utilizate pentru a indica numai sensul rotației.

Pentru determinarea configurației absolute Bijvoet și colaboratorii săi[1]) au aplicat metoda razelor X la studiul sării de sodiu și rubidiu a acidului tartric dextro-rotatoriu. Configurația atribuită de Fischer s-a dovedit a fi chiar configurația absolută a compusului, metoda sa fiind utilizată pentru determinarea configurațiilor absolute ale combinațiilor optic active.

[1]) J. M. Bijvoet, *Proc.K.Akad.Wetens. Amsterdam*, **52**, 313 (1949); J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, van Bommel, *Nature*, **168**, 271 (1951); A. F. Peerdeman, van Bommel, J. M. Bijvoet, *Proc.K.Akad. Wetens. Amsterdam*, **54 B**, 16 (1951).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXIII

ROTAȚIA MAGNETICĂ. EFECTUL FARADAY

Aplicînd un cîmp magnetic exterior, unui mediu optic, transparent — străbătut în direcția cîmpului de o rază de lumină liniar polarizată, are loc o rotație a planului de polarizare. Fenomenul este numit *efect Faraday* după numele descoperitorului său. Unghiul de rotație este contat pozitiv cînd,

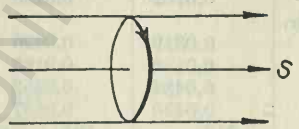


Fig. XXIII—1. — Sensul rotației în efectul Faraday.

privind de la emergența razei (polul sud), planul de polarizare este rotit în sens invers acelor unui ceasornic (fig. XXIII—1). Sensul rotației este sensul unui curent electric care, potrivit regulii lui Ampère, ar produce cîmpul magnetic dat.

1. GENERALITĂȚI. TEORIA EFECTULUI FARADAY

Faraday a formulat calitativ legile cărora le este supusă rotația magnetică. O cercetare cantitativă exactă a efectului Faraday a fost efectuată de Verdet[1]) pe baza căreia a stabilit că, pentru o lungime de undă determinată și la o temperatură dată, unghiul de rotație α este proporțional cu drumul optic l al radiației, cu intensitatea cîmpului magntic H (în oerstezi) și cu cosinusul unghiului ϑ dintre direcția razei și a cîmpului magnetic :

$$\alpha = V_\lambda^t \, l \, H \cos \vartheta. \qquad \text{(XXIII, 1—1)}$$

Constanta de proporționalitate V_λ^t, numită constanta Verdet, are dimensiunile $cm^{-1} \cdot g^{-1/2} \cdot s$. Este independentă de intensitatea cîmpului magnetic dar depinde de lungimea de undă a radiației utilizate și de temperatură. Relația (XXIII, 1—1) a fost confirmată experimental pentru lungimi de undă din ultraviolet și vizibil, în infraroșu și unde centimetrice.

Cînd unghiul $\vartheta = 0$, relația precedentă se reduce la forma simplă :

$$\alpha = V_\lambda^t l \, H. \qquad \text{(XXIII, 1—2)}$$

---

[1]) VERDET, *Ann. chim. et phys.*, **41**, 370 (1854) ; **43**, 37 (1858) ; **52**, 129 (1863).

Obișnuit, rotația α se determină[1]) prin comparație cu o substanță de referință, cum este apa, efectuînd măsurătorile la același drum optic l și aplicînd același cîmp magnetic H. Dacă α^0 și V_λ^{0t} se referă la substanța de referință, se obține :

$$\frac{\alpha}{\alpha^0} = \frac{V_\lambda^t}{V_\lambda^{0t}}; \quad V_\lambda^t = V_\lambda^{0t}\frac{\alpha}{\alpha^0}. \qquad \text{(XXIII, 1—3)}$$

Din valoarea rotației α se poate obține, din (XXIII, 1—3), constanta Verdet.

În tabloul XXIII—1 sînt date valorile constantei V_λ^t pentru cîteva substanțe la trei lungimi de undă și la temperatura camerei, exprimate în minute pe cm grosime și oersted, pentru primele trei, la 1 atmosferă și 10^4 oersted, pentru cele două gaze și la 10^{-3} cm și 15 000 oersted, pentru cele două metale.

TABLOUL XXIII — 1

Valorile constantei Verdet

Substanța	6 560 Å	5 890 Å	4 860 Å
Apă	0,0102	0,0130	0,0196
Sulfură de carbon	0,0319	0,0420	0,0667
Cuarț	0,0136	0,0166	0,0250
Oxigen	0,0484	0,0559	0,0721
Hidrogen	0,0430	0,0537	0,0805
Fer	217	195	145
Nichel	92	72	64

Valorile constantei Verdet (în minute pe cm și oersted) la temperatura t°C (cuprinsă între 4° și 90° C) și pentru $\lambda = 5890$ Å, sînt date de ecuația :

$$V_{5890}^t = 0{,}0130 - 0{,}4 \cdot 10^{-6}\, t - 0{,}4 \cdot 10^{-7}\, t^2.$$

Constanta Verdet a fost măsurată la un mare număr de gaze, de solide și lichide atît moleculare cît și ionice (săruri topite)[2]).

Verdet a descoperit că soluțiile cationilor de fier manifestă o rotație magnetică opusă rotației produsă de apă. Ulterior, s-a dovedit că și soluțiile de cobalt, nichel, titan..., au aceeași comportare. Kundt a arătat că pentru substanțele paramagnetice, proporționalitatea dintre rotația magnetică și intensitatea cîmpului H își pierde valabilitatea iar Du Bois a dovedit că rotația este proporțională cu intensitatea de magnetizare I :

$$\alpha = k\,l\,I = k\,l\,\chi\,H, \qquad \text{(XXIII, 1—4)}$$

χ fiind susceptibilitatea magnetică. Constanta de proporționalitate k este numită constanta lui Kundt. Ea are aproape aceeași valoare pentru toate substanțele.

În legătură cu efectul Faraday au fost dezvoltate mai multe teorii[3]) Prima teorie, care a condus și la o ecuație de dispersie a rotației magnetice, a fost elaborată de Becquerel [4]). Va fi prezentată pe scurt în cele ce urmează.

---

[1]) Pentru determinarea rotației magnetice : T. M. Lowry, op.cit., p. 164.

[2]) C. Sălceanu, *Bull.Sect. sci. Acad.Roum.*, **16**, 13—24 (1933).

[3]) J. R. Partington, IV, op.cit., p. 609—622; O prezentare la nivel teoretic ridicat: P. N. Schatz, A. J. Mc Cafferi, *Quart.Rev.*, **23**, 352 (1969).

[4]) H. Becquerel, *Compt.rend.*, **125**, 679 (1897).

Punctul de plecare îl formează ecuația (XXII, 2—9), care pentru grosimea l a mediului optic ia forma :

$$\alpha = \frac{\pi \nu l}{c}(n_l - n_r). \qquad \text{(XXIII, 1—5)}$$

Lungimea de undă λ din (XXII, 2—9) a fost înlocuită prin frecvența ν. Indicii de refracție n_l și n_r sînt acum funcții nu numai de frecvența ν ci și de despicarea $\Delta\nu$ produsă de cîmpul magnetic : n_l, respectiv $n_r = n(\nu \pm \Delta\nu)$. Relația (XXIIII, 1—5) devine deci :

$$\alpha = \frac{\pi \nu l}{c}[n(\nu + \Delta\nu) - n(\nu - \Delta\nu)]. \qquad \text{(XXIII, 1—6)}$$

Variațiile indicilor de refracție fiind în general mici, din dezvoltarea în serie Taylor a funcției $n(\nu \pm \Delta\nu)$, este suficient să se reție primii termeni :

$$n(\nu \pm \Delta\nu) = n(\nu) \pm \Delta\nu \frac{\partial n}{\partial \nu}. \qquad \text{(XXIII, 1—7)}$$

Pentru efectul Zeeman normal [1] :

$$\Delta\nu = \frac{eH}{4\pi mc}$$

și din (XXIII, 1—6) rezultă :

$$\alpha = \frac{2\pi \nu l}{c}\Delta\nu \frac{\partial n}{\partial \nu} = \frac{e\nu l}{2mc^2} H \frac{\partial n}{\partial \nu}. \qquad \text{(XXIII, 1—8)}$$

Se obține astfel expresia constantei Verdet :

$$V_\lambda^l = \frac{e\nu}{2\ mc^2} \frac{\partial n}{\partial \nu}.$$

Cîtul diferențial $\frac{\partial n}{\partial \nu}$ poate fi dedus din (XVIII, 1—12) pentru gaze și (XVIII, 1—10) pentru lichide. În primul caz rezultă :

$$V_\lambda^l(\text{gaz}) = \frac{e^3}{2\pi m^2 c^2} \sum_i \frac{N_1 f_i \nu^2}{(\nu_{0i}^2 - \nu^2)^2}. \qquad \text{(XXIII, 1—9)}$$

Pentru lichide se obține :

$$V_\lambda^l(\text{lichid}) = \frac{e^3}{2\pi m^2 c^2} \sum_i \frac{N_1 f_i \nu^2}{(\nu_{0i}^2 - \nu^2)^2} \frac{(n^2+2)^2}{9n}. \qquad \text{(XXIII, 1—10)}$$

[1] Vol. I, 1, p. 141, relațiile (VIII, 5—5).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru raportul celor două constante se deduce expresia :

$$\frac{V_\lambda^t(\text{gaz})}{V_\lambda^t(\text{lichid})} = \frac{9n}{(n^2+2)^2}. \qquad \text{(XXIII, 1—11)}$$

Așa cum o dovedesc datele următoare, experiența confirmă valabilitatea acestei expresii, cu excepția oxigenului :

	C_6H_6	C_6H_{14}	C_5H_{12}	C_2H_5Cl	C_2H_5Br	C_2H_5I	$CHCl_3$	CS_2	SO_2
$\frac{V_\lambda^t(\text{gaz})}{V_\lambda^t(\text{lichid})}$	0,76	0,85	0,84	0,85	0,82	0,74	0,82	0,66	0,81
$\frac{9n}{(n^2+2)^2}$	0,75	0,81	0,83	0,81	0,79	0,73	0,78	0,68	0,83

Formula de dispersie (XXIII, 1—9) în versiunea simplă ($i = 1$) se dovedește perfect valabilă pentru gazele monoatomice. Pentru acestea, formula poate fi utilizată la determinarea tăriei oscilatorilor din măsurători ale constantei Verdet.

Totuși, formulele de dispersie (XXIII, 1—9) și (XXIII, 1—10) au numai un caracter aproximativ. Astfel, a fost considerată despicarea Zeeman normală, ceea ce foarte probabil nu este cazul. Apoi, tăria oscilatorilor se poate schimba în urma despicării magnetice a frecvenței.

Înmulțite însă cu un factor γ (cuprins între 0,55 și 0,6), numit de *anomalie magneto-optică*, ecuațiile de dispersie ale lui Becquerel, (XXIII, 1—9) și (XXIII, 1—10) pot fi utilizate pentru calculul constantelor Verdet și al variației lor cu frecvența radiației utilizate.

2. ROTAȚIA MAGNETICĂ ȘI CONSTITUȚIA CHIMICĂ

Existența unei strînse legături între rotația magnetică și constituția chimică a fost relevată, în urma unor cercetări experimentale amănunțite, de Perkin [1]). Pentru a obține efecte comparabile a folosit *rotația magnetică molară* relativă, $[M]_\lambda^t$, definită prin relația :

$$[M]_\lambda^t = \frac{a\,L\,\rho' m}{\alpha\,l\,\rho\,M}, \qquad \text{(XXIII, 2—1)}$$

în care a, l, ρ, m reprezintă grosimea de strat, densitatea și greutatea moleculară pentru o substanță dată iar α, L, ρ', M, pentru apă, ca substanță de referință.

Perkin a arătat, mai întîi, că adăugarea grupei CH_2 într-o serie omoloagă mărește rotația magnetică moleculară cu 1,023 unități așa că pentru o moleculă care conține n atomi de carbon, rotația magnetică molară relativă este dată, cu multă exactitate de formula :

$$[M]_\lambda^t = s + 1{,}023\ n,$$

[1]) W, H. Perkin, *J.Chem.Soc.*, **41**, 330 (1882)—**91**, 806 (1907); date bibliografice ulterioare: J. R. Partington, IV, op.cit., p. 599.

s fiind constanta de serie. În tabloul XXIII—2 sînt date valorile constantei s pentru cîteva grupe de substanțe organice.

TABLOUL XXIII — 2

Constanta de serie s, la 20°C

Substanța	$[M]^{t}_{\lambda}$	Substanța	$[M]^{t}_{\lambda}$
Parafine C_nH_{2n+2}	0,508	Cetone $C_nH_{2n}O$	0,375
Izo-parafine C_nH_{2n+2}	0,621	Acizi $C_nH_{2n}O_2$	0,393
Alcooli primari $C_nH_{2n+2}O$	0,690	Izo-acizi $C_nH_{2n}O_2$	0,509
Alcooli *sec.* și *terț.* $C_nH_{2n+2}O$	0,844	Esteri metilici $C_nH_{2n}O_2$	0,273
Aldehide $C_nH_{2n}O$	0,261	„ etilici $C_nH_{2n}O_2$	0,337
		Cloruri $C_nH_{2n+1}Cl$	1,988
		Izocloruri și *sec.* $C_nH_{2n+1}Cl$	2,068
		Bromuri $C_nH_{2n+1}Br$	3,816
		Izobromuri și *sec.* $C_nH_{2n+1}Br$	3,924
		Ioduri $C_nH_{2n+1}I$	8,011
		Izoioduri și *sec.* $C_nH_{2n+1}I$	8,099

Din date experimentale Perkin a calculat contribuțiile unor atomi și grupe de atomi la rotația magnetică moleculară relativă, pe care le redăm în tabloul XXIII—3 precum și incrementele pentru duble și triple legături. Rotația magnetică moleculară ar urma să se obțină însumînd contribuțiile atomilor și grupelor constituente.

TABLOUL XXIII — 3

Contribuția la rotația magnetică moleculară relativă.
$T = 20°C$.

N	0,254	C = O	în aldehide	0,776	Br	3,562	NO_2	0,483
C	0,515	C = O	în cetone	0,850	I	7,757	=	0,9 —1,2
O, în OH	0,191	Cl		1,734	N, amine	0,717	≡	0,66—0,8

Gabiano [1]) a arătat că aditivitatea rotației magnetice moleculare, postulată de Perkin este valabilă numai pentru gaze. În cazul lichidelor, rotația magnetică moleculară se obține corectînd valoarea dedusă pentru gaze cu factorul $\frac{9n}{(n^2+2)^2}$, conform ecuației (XXIII, 1—11). În tabloul XXIII—4 sînt date rotațiile magnetice atomice și ale unor incremente, determinate de Gabiano.

TABLOUL XXIII — 4

Rotațiile magnetice atomice și ale unor incremente. $\lambda = 5\,780$ Å

Atomul	Rotația atomică (minute 10^2)	Atomul	Rotația atomică (minute 10^2)	Legătura	Incrementul de rotație (minute 10^2)
H	6,3	I	138	=	31
C	7,6	CN	25	≡	45
Cl	33	CO	24	⋯	în benzen 20,7
Br	65,5	S	80,5		

[1]) P. Gabiano, *Ann.Chim.Phys.*, **20**, 68 (1933).

Pentru a exemplifica valabilitatea procedeului propus de Gabiano, redăm în tabloul XXIII — 5 rotațiile magnetice moleculare atît experimentale cît și calculate aditiv cu ajutorul datelor din tabloul precedent pentru cîteva substanțe în stare gazoasă și lichidă. Pentru gaze, concordanța dintre datele experimentale și valorile calculate nu lasă nimic de dorit. La lichide însă concordanța este mai puțin bună, ceea ce dovedește caracterul aproximativ al ecuației (XXIII,1 — 11).

TABLOUL XXIII — 5 [1])

Rotația magnetică moleculară $[M]^t_\lambda\ 10^2$ *(în minute)* $\cdot\ \lambda = 5\,780$ Å

Substanța	$[M]^t_\lambda$ gaz exp.	$[M]^t_\lambda$ gaz calc.	$[M]^t_\lambda$, lichid exp.	n	$\frac{9n}{(n^2+2)^2}$	$[M]^t_\lambda$ lichid calc.
Hexan	133,5	133,8	157	1,388	0,81	165
Bromură de etil	116,5	112	142	1,425	0,79	142
Cloroform	111	111,4	135	1,44	0,78	139
Benzen	209	208,5	275	1,50	0,75	278
Sulfură de carbon	171	168,6	259	1,63	0,68	248
Acetonă	—	77	87	1,36	0,83	92,5

Rotația magnetică a amestecurilor de lichide și a soluțiilor a format de asemenea obiectul mai multor cercetări. Potrivit regulii lui Verdet, puterea rotatorie magnetică a unei componente dintr-un amestec este independentă de concentrație și de natura solventului. Este greu de presupus că această regulă poate avea valabilitate generală. Pentru constanta Verdet a unui amestec [2]) a fost propusă expresia:

$$V_{\text{soluție}} = V_1 \frac{q_1}{\rho_1} + V_2 \frac{q_2}{\rho_2} + \ldots = \sum_i V_i \frac{q_i}{\rho_i} \qquad \text{(XXIII, 2 — 2)}$$

în care q_1, $q_2 \ldots$ sînt cantitățile în grame din componentele amestecului de densitățile ρ_1, $\rho_2 \ldots$, iar V_1, $V_2 \ldots$ sînt constantele Verdet ale acestor componente.

Pentru o soluție binară, Perkin a utilizat formula:

$$[\mathrm{M}]_{\text{soluție}} = (M + nM') \frac{a\,L\,\rho'}{\alpha\,l\,\rho\,M}, \qquad \text{(XXIII, 2 — 3)}$$

în care M este ponderea moleculară a substanței solvite, M' a solventului, iar n numărul de moli de solvent; celelalte mărimi au semnificările din (XXIII, 2 — 1).

Dintre rezultatele obținute în urma măsurătorilor de rotație magnetică la soluții de săruri este de menționat încercarea de a determina rotațiile magnetice ale ionilor. Admițînd aditivitatea rotațiilor magnetice ale

[1]) A. Eucken, I, op. cit., p. 603.
[2]) J. R. Partington, IV, op.cit., p. 602.

ionilor din electroliți și atribuind ionului H^+ o rotație nulă, s-au obținut valori pentru rotațiile ionice din care cîteva sînt date în tabloul XXIII—6.

TABLOUL XXIII — 6

Rotațiile magnetice ale cîtorva ioni

λ, Å	Cl^-	Br^-	I^-	OH^-	NO_3^-	Li^+	Na^+	K^+	Ag^+	NH_4^+
5 900	1,00	1,95	4,23	0,43	0,16	0,15	0,17	0,24	0,78	0,40
5 100	1,45	2,79	6,07	0,53	0,30	0,17	0,21	0,33	1,16	0,51
4 300	2,21	4,60	10,05	0,90	0,45	0,21	0,36	0,50	1,82	0,77
3 500	3,80	8,12	19,91	1,50	0,73	0,34	0,60	0,77	—	1,27

Ordinea crescătoare a rotațiilor ionice $Li^+ < Na^+ < K^+ <$; $Cl^- < Br^- < I^-$ concordă cu ordinea refracțiilor ionice.

Deoarece egalarea rotației ionului de hidrogen cu zero este o premisă îndoielnică, rotațiile magnetice ionice calculate pe această bază nu pot fi decît aproximative.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secțiunea a V-a

SPECTROSCOPIE MOLECULARĂ

Introducere

Studiul spectrelor moleculare și aplicarea lor la studiul moleculelor constituie unul din capitolele cele mai amplu dezvoltate ale chimiei fizice. Această situație se explică prin gradul înalt al dezvoltării spectroscopiei ca ramură importantă a fizicii, care a elaborat atît o gamă vastă de metode experimentale de cercetare, cît și o teorie cuprinzătoare și coerentă a interacției dintre radiația electromagnetică și molecule. Cercetările de spectroscopie moleculară constituie o etapă hotărîtoare în cercetarea chimică contemporană. Rezultatele experimentale numeroase puse la dispoziție de chimia modernă, numărul ridicat de molecule studiate, marea lor diversitate și relativ complicata structură moleculară a multora dintre ele au determinat apariția unei discipline, spectrochimia[1]) (care înglobează și probleme ale spectroscopiei atomice) care s-a dezvoltat ca obiect de învățămînt, de cercetare științifică și de largă aplicare în laboratoarele de chimie.

Studiul spectrelor moleculare și al structurii moleculelor prezintă o importanță deosebită pentru înțelegerea naturii legăturii chimice, etapă esențială a procesului de cunoaștere științifică a lumii materiale. Moleculele constituie, în raport cu atomii, ansambluri complicate de numeroși electroni și nuclee cărora le sînt caracteristice relații strînse între diferitele lor proprietăți fizico-chimice și modul în care sînt formate din atomi. Corelarea datelor spectrale și, în general, a proprietăților fizico-chimice cu structura moleculară oferă o bază sigură pentru cercetarea mecanismului de legătură chimică dintre atomi; rezolvarea acestei probleme constituie o premisă pentru înțelegerea esenței fenomenului chimic care apoi servește la ordonarea datelor experimentale și construirea de noi ipoteze de lucru. Se produce astfel o îmbinare de laturi complementare în cadrul unui proces epistemologic propriu studiului legăturii chimice; are loc convergența concluziilor obținute prin gîndirea empirică, bazată pe o multitudine de date experimentale cu exigența logică a principiilor născute dintr-un efort de sinteză, care începe prin variate simplificări[2]). Se evidențiază astfel un proces de cunoaștere structurată[3]) care pune în valoare capaci-

[1]) Periodicul *Spectrochimia Acta* este publicat pe 2 serii paralele, referitoare la spectrochimia atomică și la cea moleculară.

[2]) R. Dandel, „Theorie quantique de la liaison chimique", Press Universitaires de France, Paris, 1971.

[3]) G. Bachelard, „Le rationalisme appliqué", Press Universitaires de France, Paris, 1966.

tatea euristică a teoriei[1]) şi îşi găseşte o deplină ilustrare în studiul relaţiilor dintre spectre şi structura moleculelor.

În această ultimă secţiune a volumului, care are ca obiect spectroscopia moleculară aşa cum se integrează aceasta în cadrul chimiei fizice, se vor prezenta într-un prim capitol unele probleme generale ale spectroscopiei în modul în care rezultă ele din fizica experimentală şi teoretică, apoi se va face o clasificare a spectrelor moleculare în funcţie de formele de mişcare care se definesc în cazul moleculelor. În continuare se vor prezenta spectrele de rotaţie, de vibraţie şi electronice. Fiecare capitol cuprinde principiile metodei spectrale, exemple şi date din domeniul chimiei, utile pentru ilustrarea conţinutului, în vederea aplicării metodelor, interpretării datelor experimentale şi utilizării lor.

Din vasta bibliografie a domeniului spectrochimiei s-a urmărit a se indica lucrări semnificative pe baza unei selecţii care a avut în vedere atît formularea aspectelor fundamentale, cît şi aplicaţiile în domeniul chimiei fizice.

---

[1]) ELENA BELLU, „Structura şi mişcarea chimică a materiei", Edit. ştiinţifică, Bucureşti, 1968.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXIV

RECAPITULAREA UNOR DATE PRIVIND MECANISMUL EMISIEI ŞI ABSORBŢIEI DE RADIAŢIE

Dezvoltarea spectroscopiei a avut loc în strînsă legătură cu optica, teoria electromagnetică a luminii şi mecanica cuantică. Newton este considerat precursorul spectroscopiei datorită cercetărilor sale privitoare la descompunerea luminii albe (1696). Wollaston (1802) şi Fraunhofer (1814) au studiat spectrele discrete de emisie şi absorbţie, iar Kirchhoff (1859) a descoperit legea care îi poartă numele, între puterea de emisie şi cea de absorbţie a corpurilor. Bunsen şi Kirchhoff (1860) au pus bazele metodei spectroscopice de analiză, numeroase lucrări fiind apoi dedicate sistematizării rezultatelor experimentale din spectroscopia atomică şi obţinerii relaţiilor care cuprind lungimile de undă, frecvenţele sau numerele de undă în serii spectrale (Balmer, Rydberg, Kayser, Runge, Paschen). Preocupări similare s-au conturat şi în domeniul spectroscopiei moleculare, Deslandres (1886) şi apoi alţi cercetători stabilind formule care indică poziţia benzilor în spectrul molecular şi a liniilor în cadrul benzilor. Cercetările se desfăşoară în domenii diferite, fiecare avînd o dezvoltare particulară. Au efectuat lucrări importante Paschen, Schwarzschild, Rubens, Kratzer, Coblentz, Randall, Fortrat, Henry, Schaefer, Matossi, Raman, Landsberg, Mandelstam, Cabannes, Kohlrausch şi încă mulţi cercetători ai acestui domeniu. Spectroscopia s-a îmbogăţit cu diferite variante ale metodei de rezonanţă magnetică datorată lui Rabi şi Zavoiski.

În România studiile în domeniul spectroscopiei moleculare au început în sec. XX. Printre cei care au efectuat cercetări de spectroscopie moleculară menţionăm între alţii pe D. Rădulescu şi A. Ionescu la Universitatea din Cluj, C. Mihu la Universitatea din Iaşi, E. Bădărău la Universitatea din Bucureşti, St. Vencov, I. Agârbiceanu, D. Bârcă-Gălăţeanu, D. Costeanu la Institutul politehnic din Bucureşti, Margareta Giurgea la Institutul de fizică din Bucureşti, R. Ţiţeica la Institutul de petrol, gaze şi geologie.

1. CLASIFICAREA SPECTRELOR MOLECULARE

Clasificarea spectrelor moleculare se face ţinînd seama de mai multe criterii; după natura lor spectrele pot fi de absorbţie, împrăştiere sau

emise, iar după formele de energie puse în joc pot fi spectre de rotaţie a moleculelor, de vibraţie a atomilor din molecule şi spectre electronice moleculare. Spectrele de rotaţie moleculară se situează în infraroşul îndepărtat şi în domeniul microundelor; spectrele de vibraţie se observă în infraroşul apropiat iar spectrele electronice ale moleculelor, în domeniul vizibil şi ultraviolet.

Într-o primă aproximaţie se poate considera energia moleculei ca rezultînd din însumarea energiilor E_r, E_v, E_e corespunzătoare celor trei forme de mişcare definite mai sus:

$$E = E_e + E_v + E_r. \qquad \text{(XXIV, 1—1)}$$

Mai corect însă este să se introducă şi termeni care dau seama de interacţiile dintre aceste forme de mişcare:

$$E = E_e + E_v + E_r + E_{ev} + E_{er} + E_{vr}.$$

În prelucrarea datelor experimentale se procedează de la caz la caz la gruparea acestor termeni energetici în diferite moduri.

Hotărîtor pentru studiul spectrelor moleculare este faptul că formele de mişcare amintite au energii care diferă între ele prin mai multe ordine de mărime; astfel, nivelele electronice reprezintă eV, cele de vibraţie zecimi pînă la sutimi de eV, iar cele de rotaţie miimi şi zecimi de miimi, de eV. Se poate deci considera următoarea ordine a acestor nivele:

$$E_e \gg E_v \gg E_r. \qquad \text{(XXIV, 1—2)}$$

Nivelele de energie sînt cuantificate în molecule, ca şi în atomi, astfel că dacă ele se reprezintă grafic se obţine o imagine ca aceea din figura XXIV—1, în care însă reprezentarea nu s-a făcut respectînd rapoartele dintre energii.

La tranziţia între două nivele se obţine, aplicînd postulatul lui Bohr:

$$\Delta E = h\nu = (E'_e - E''_e) + (E'_v - E''_v) + (E'_r - E''_r),$$

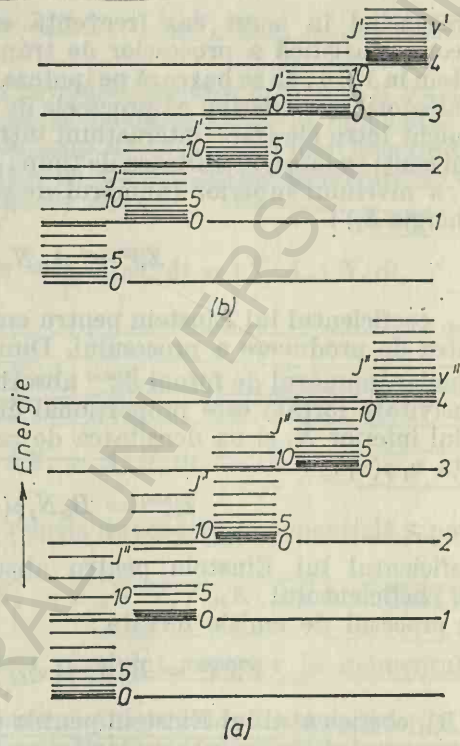
în care E' reprezintă nivelele superioare de energie.
Comparînd XXIV, 1—1 cu XXIV, 1—2 rezultă inegalităţile

$$\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r.$$

Tranziţia care are loc cu intervenţia energiei mai mari este însoţită de obicei de tranziţii între nivelele corespunzînd la energii mai mici, ale altor forme de mişcare. Astfel tranziţia de vibraţie este însoţită de un grup de linii datorate tranziţiilor în rotaţie, ansamblul constituind benzi din spectrul de vibraţie-rotaţie. La fel se produce suplimentarea tranziţiei între nivelele electronice, obţinîndu-se un spectru bogat în linii, format din benzi care constituie spectrul de rotaţie-vibraţie-electronic al moleculei.

Spectrul Raman, care se datoreşte împrăştierii radiaţiei de către molecule, poate fi de asemenea de rotaţie pură sau de vibraţie-rotaţie.

Aspectul celor trei tipuri de spectre este diferit : succesiune de linii în spectrul de rotaţie, formate din linii în spectrul de vibraţie-rotaţie şi cu o structură complicată în spectrul electronic.



XXIV—1. — Nivele de energie electronică (*a*, *b*) de vibraţie (*v''*, *v'*) şi de rotaţie (*J''*, *J'*) ale moleculelor biatomice.

Mecanismul cuantic de emisie şi absorbţie a radiaţiei precum şi regulile de selecţie ale oscilatorului armonic şi ale atomului de hidrogen, în care se regăsesc regulile de selecţie ale rotatorului rigid, au fost prezentate anterior[1]). În cele ce urmează se face în repetate rînduri apel la aceste reguli de selecţie.

2. TRANZIŢII SPONTANE ŞI FORŢATE

În teoria cuantică, tranziţia între nivelele de energie constituie procesul prin intermediul căruia se explică emisia şi absorbţia radiaţiei de către atomi şi molecule. Absorbţia de energie radiantă este un proces forţat, avînd loc sub influenţa cîmpului electromagnetic al unei radiaţii ; emisia poate fi însă atît un proces forţat cît şi unul spontan, acesta din urmă decurgînd din însăşi evoluţia stării sistemului fără nici o intervenţie din exterior. În ambele procese de tranziţie radiativă intervin două nivele de

[1]) Vol.I, 1, cap. XXI.

energie, nivelul superior (E_s) şi cel inferior (E_i), legate de frecvenţa radiaţiei prin relaţia :

$$\nu = \frac{E_s - E_i}{h} = \nu_{si}, \qquad (I, 2-1)$$

ν_{si} reprezentînd în acest caz frecvenţa emisă.

Teoria statistică a proceselor de tranziţie radiativă a fost dată de A. Einstein în 1916 ; ea se bazează pe ipoteza independenţei statistice a proceselor aleatorii, considerînd că procesele de tranziţie au loc instantaneu şi independent între ele (fără interacţiuni între particule). Fie $Z_{si}^{(sp)}$ numărul de fotoni emişi spontan în unitatea de timp ; $Z_{si}^{(sp)}$ este proporţional cu populaţia N_s a nivelului superior (numărul de particule, atomi sau molecule, avînd energia E_s) :

$$Z_{si}^{(sp)} = A_{si} N_s, \qquad (I, 2-2) \qquad (XXIV, 2-1)$$

unde A_{si}, coeficientul lui Einstein pentru emisia spontană, reprezintă probabilitatea de producere a procesului. Dimensional $|A_{si}| = \text{timp}^{-1}$.

Similar, numărul de fotoni $Z_{is}^{(abs)}$ absorbiţi în unitatea de timp (proces în exclusivitate forţat) este proporţional cu numărul de particule aflate pe nivelul inferior N_i şi cu densitatea de radiaţie monocromatică pentru frecvenţa ν, $\rho(\nu)$:

$$Z_{is}^{(abs)} = B_{is} N_i \rho(\nu), \qquad (I, 2-3) \qquad (XXIV, 2-2)$$

B_{is}, coeficientul lui Einstein pentru absorbţie, avînd o semnificaţie analogă coeficientului A_{si}.

În procesul de emisie forţată :

$$Z_{si}^{(fort)} = B_{si} N_s \rho(\nu), \qquad (I, 2-4) \qquad (XXIV, 2-3)$$

în care B_{si}, coeficientul lui Einstein pentru emisia forţată, reprezintă probabilitatea acestui proces pentru unitatea de densitate de radiaţie. Spre deosebire de emisia spontană, care se produce în toate direcţiile, emisia forţată are loc pe direcţia de propagare a radiaţiei incidente, iar dacă aceasta este polarizată, radiaţia emisă este polarizată în acelaşi fel.

Între coeficienţii lui Einstein se stabilesc următoarele două relaţii :

$$g_s B_{si} = g_i B_{is}, \qquad (I, 2-5) \qquad (XXIV, 2-4)$$

$$A_{si} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{g_i}{g_s} B_{is}, \qquad (I, 2-6) \qquad (XXIV, 2-5)$$

în care g_j reprezintă gradul de degenerescenţă (ponderea statistică) al nivelului de energie E_j[1]).

[1]) Pentru o tratare generală a teoriei radiaţiei ca aplicaţie a teoriei perturbaţiei dependente de timp : I. 1 cap. XXI, H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, „Quantum Chemistry", J. Wiley, New York, 1954, cap. VIII ; Note după cursul ţinut de V. E. Sahini, „Chimie fizică I. Structura electronică a atomilor", Centrul de multiplicare al Institutului politehnic Bucureşti, 1976, anexa 7.

O caracteristică importantă a stărilor excitate este durata existenţei lor, măsurată prin timpul de viaţă şi, evident, funcţie de probabilitatea de emisie spontană. Ecuaţia diferenţială care descrie scăderea în timp a numărului de particule este, presupunînd drept unică tranziţia $E_s \to E_i$:

$$-(\mathrm{d}N_s)_i = Z_{si}^{(sp)}\,\mathrm{d}t = A_{si}N_s\,\mathrm{d}t, \qquad \text{(XXIV, 2—6)}$$

în care N_s reprezintă populaţia nivelului superior la timpul t. Presupunem că starea particulei excitate nu se modifică decît în momentul emisiei cuantice şi că A_{si} nu depinde de timp. Dacă în locul unei singure tranziţii sînt posibile mai multe tranziţii, pe diferite nivele inferioare de energie, ecuaţia diferenţială (XXIV, 2—6) devine :

$$-\mathrm{d}N_s = \sum_i (\mathrm{d}N_s)_i = \sum_i A_{si}N_s\,\mathrm{d}t = \left(\sum_i A_{si}\right) N_s\,\mathrm{d}t,$$

în care notînd :

$$\sum_i A_{si} = A_s,$$

se obţine :

$$-\mathrm{d}N_s = A_s N_s\,\mathrm{d}t,$$

care prin integrare conduce la relaţia de scădere exponenţială a populaţiei nivelului superior :

$$N_s = N_{s0}\,\mathrm{e}^{-A_s t}, \qquad \text{(XXIV, 2—7)}$$

în care N_{s0} reprezintă populaţia nivelului superior la momentul iniţial $t = 0$.

Deoarece diferitele particule rămîn perioade de timp diferite în stare excitată, se defineşte o valoare medie, timpul de viaţă τ în această stare, ca fiind durata medie de rămînere a particulei la acest nivel energetic, egală cu valoarea reciprocă a coeficientului lui Einstein :

$$\tau_s = \frac{1}{A_s}. \qquad \text{(XXIV, 2—8)}$$

În general, la atomi şi molecule, $\tau_s \simeq 10^{-8}$ s, şi deci $A_s \simeq 10^8\ \mathrm{s}^{-1}$; există însă cazuri în care tranziţiile $E_s \to E_i$ sînt interzise şi, în absenţa unor interacţiuni cu exteriorul, particula îşi poate păstra starea de energie superioară mai mult timp. Starea respectivă se numeşte metastabilă.

Mecanismul micşorării numărului de particule aflate în starea de energie superioară cuprinde însă, pe lîngă procesul radiativ analizat mai înainte, şi un proces de pierdere a energiei prin tranziţii neradiative (de ex. la gaze prin ciocniri). Considerînd că scăderea numărului de particule aflate în starea superioară în urma tranziţiilor neradiative este dat tot de o lege probabilistică :

$$-\mathrm{d}N_s = C_s N_s\,\mathrm{d}t,$$

în care C_s descrie probabilitatea tranzițiilor neradiative, legea de scădere a numărului de particule N_s este :

$$-\mathrm{d}N_s = A_s N_s \,\mathrm{d}t + C_s N_s \,\mathrm{d}t = (A_s + C_s)\, N_s \,\mathrm{d}t,$$

care prin integrare conduce la relația :

$$N_s = N_{s0}\, \mathrm{e}^{-(A_s + C_s)\, t}. \qquad \text{(XXIV, 2—9)}$$

Acestei relații îi corespunde un timp de viață mai mic în starea excitată :

$$\tau'_s = \frac{1}{A_s + C_s} = \frac{\tau_s}{1 + \dfrac{C_s}{A_s}} = \frac{\tau_s}{\gamma_s}, \qquad \text{(XXIV, 2—10)}$$

în care $\gamma_s = 1 + \dfrac{C_s}{A_s}$ arată cu cît se micșorează timpul de viață în ipoteza existenței unor procese concurente de tranziție neradiative. Totodată are loc și micșorarea numărului de fotoni emiși, deci slăbirea intensității radiației emise, fiind valabilă relația :

$$N'_{s0} = \frac{A_s}{A_s + C_s} N_{s0} = \frac{N_{s0}}{\gamma_s}, \qquad \text{(XXIV, 2—11)}$$

care arată că numărul de fotoni emiși N'_{s0} se micșorează de γ_s ori în urma intervenției tranzițiilor neradiative.

Raportul β_s dintre numărul de fotoni emiși N'_{s0} și numărul de fotoni absorbiți (în cazul în care excitarea particulelor se produce pe cale optică, prin absorbția de radiație), care este egal cu numărul de particule excitate N_{s0} :

$$\beta_s = \frac{N'_{s0}}{N_{s0}}, \qquad \text{(XXIV, 2—12)}$$

definește randamentul cuantic al procesului de emisie.

3. RADIAȚIA DE DIPOL ELECTRIC

Momentul electric de tranziție (momentul mediu de dipol electric) a fost introdus în vol. I.1, cap. XXI, în studiul teoriei cuantice a procesului de emisie și absorbție a radiației ; considerînd tranziția între nivele de energie E_s și E_i, acesta are expresia :

$$\boldsymbol{P}_{si} = \boldsymbol{P} = e \int \overset{*}{\psi}{}^0_s\, x \psi_i \,\mathrm{d}\tau. \qquad \text{(XXIV, 3—1)}$$

În cadrul electrodinamicii clasice, se arată că un ansamblu de sarcini electrice accelerat pierde continuu energie prin radiație. Vom analiza unele caracteristici ale acestui proces, procedînd apoi la generalizarea rezultatelor

în cadrul teoriei cuantice a radiaţiei, în acord cu principiul corespondenţei[1]). Fie cazul oscilaţiei armonice efectuată de electron cu frecvenţa ν şi amplitudinea a; deplasarea x de la poziţia de echilibru este dată de relaţia :

$$x = a \cos (2\pi\nu t + \varphi) = a \cos (\omega t + \varphi), \qquad \text{(XXIV, 3—2)}$$

în care φ reprezintă faza iniţială, iar momentul de dipol este :

$$P = e\,x = P_0 \cos (\omega\, t + \varphi), \qquad \text{(XXIV, 3—3)}$$

unde $P_0 = e\,a$ reprezintă valoarea maximă a acestuia.

Energia totală a radiaţiei emisă în unitatea de timp şi în toate direcţiile este dată de relaţia :

$$E = \frac{2}{3c^3} \left| \frac{\mathrm{d}^2 P}{\mathrm{d}t^2} \right|^2 = \frac{2e^2}{3c^3} \left| \frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} \right|^2, \qquad \text{(XXIV, 3—4)}$$

care reprezintă chiar energia radiată în unitatea de timp de un dipol dacă lungimea dipolului r variază în timp după o relaţie similară expresiei (XXIV, 3—2). Calculînd acceleraţia :

$$\ddot{x} = -\omega^2 a \cos (\omega t + \varphi) = -\omega^2 x$$

şi ţinînd seama că valoarea medie a pătratului funcţiei cos $(\omega t + \varphi)$ este 1/2, se ajunge la rezultatul important conform căruia media în timp a energiei E ia valoarea :

$$\bar{E} = \frac{2e^2}{3c^3} \omega^4 |a|^2 \overline{\cos^2 (\omega t + \varphi)} = \frac{e^2\omega^4}{3c^3} |a|^2 =$$

$$= \frac{\omega^4}{3c^3} |P_0|^2 = \frac{16\pi^4}{3c^3} \nu^4 |P_0|^2, \qquad \text{(XXIV, 3—5)}$$

este deci proporţională cu puterea a patra a frecvenţei oscilatorului şi cu pătratul amplitudinii vibraţiilor, respectiv a momentului P_0. Rezultatul este util în cîteva probleme din capitolele următoare, de ex. la discuţia intensităţii liniilor Raman.

La molecule, momentul de dipol se calculează utilizînd expresia evidentă pentru o moleculă formată din λ nuclee avînd fiecare sarcină nucleară Z_λ şi k electroni, R şi r fiind razele vectoare respective în raport cu centrul de mase al moleculei :

$$P = e \sum_\lambda Z_\lambda R_\lambda - e \sum_k r_k.$$

În cadrul teoriei cuantice numărul de fotoni de frecvenţă $\nu = \nu_{st}$ emişi în unitatea de timp la tranziţia între nivelele nedegenerate $E_s \to E_t$ este dat de raportul energiei totale radiate la energia unui foton ; introdu-

[1]) Pentru o tratare amplă a problemelor generale ale spectroscopiei : M. A. Eliaşevici, „Spectroscopia atomică şi moleculară", Edit. Academiei, Bucureşti, 1966, partea I.

cînd momentul de dipol al tranziţiei $\boldsymbol{P}_{si} = \frac{1}{2}\boldsymbol{P}_0$ se obţine probabilitatea de tranziţie spontană A_{si} :

$$A_{si} = \frac{\bar{E}_{si}}{h\nu} = \frac{2\pi\omega^3}{3hc^3}|\boldsymbol{P}_0|^2 = \frac{16\pi^4}{3hc^3}\nu^3|\boldsymbol{P}_0|^2 =$$

$$= \frac{64\pi^4}{3h}\left(\frac{\nu}{c}\right)^3|\boldsymbol{P}_{si}|^2. \qquad \text{(XXIV, 3—6)}$$

Luînd pentru exemplificare $\lambda = 4\,000$ Å şi $a = 1$ Å, se obţine $A_{si} = 1{,}15 \cdot 10^8\ s^{-1}$, deci timpul de viaţă τ în stare excitată este de ordinul 10^{-8} s. Relaţia (XXIV, 3—6) are o importanţă deosebită ; ea se generalizează uşor pentru cazul tranziţiilor între nivele degenerate de k ori cel superior, de l ori cel inferior, cînd se introduce tăria tranziţiei :

$$S_{si} = \sum_{k,l}|\boldsymbol{P}_{sk,il}|^2, \qquad \text{(XXIV, 3—7)}$$

iar probabilitatea de emisie spontană capătă expresia :

$$A_{si} = \frac{64\pi^4}{3hc^3}\nu^3\frac{S_{si}}{g_s} = \frac{1}{g_s}\sum_{k,l}\frac{64\pi^4}{3hc^3}\nu^3|\boldsymbol{P}_{sk,il}|^2 = \frac{1}{g_s}\sum_{k,l}A_{sk,il}, \qquad \text{(XXIV, 3—8)}$$

Utilizînd relaţiile (XXIV, 2—4) şi (XXIV, 2—5) se obţine :

$$B_{is} = \frac{g_s}{g_i}\frac{c^3}{8\pi h\nu^3}A_{si} = \frac{8\pi^3}{3h^2}\frac{S_{si}}{g_i} = \frac{1}{g_i}\sum_{k,l}\frac{8\pi^3}{3h^2}|\boldsymbol{P}_{sk,il}|^2, \qquad \text{(XXIV, 3—9)}$$

$$B_{si} = \frac{g_i}{g_s}B_{is} = \frac{8\pi^3}{3h^2}\frac{S_{si}}{g_s} = \frac{1}{g_s}\sum_{k,l}\frac{8\pi^3}{3h^2}|\boldsymbol{P}_{sk,il}|^2. \qquad \text{(XXIV, 3—10)}$$

Orientarea componentelor momentului de dipol al tranziţiei în raport cu un cîmp electric sau magnetic exterior în cazul emisiei radiaţiei sau cu direcţia vectorului electric al undei electromagnetice incidente în cazul absorbţiei, constituie un factor deosebit de important în analiza proceselor de emisie şi absorbţie a radiaţiei. La molecule este semnificativă orientarea momentului de dipol al tranziţiei în raport cu configuraţia de echilibru a moleculei, fapt de care se va ţine seama în capitolele următoare. Emisia şi absorbţia de energie radiantă de către molecule se consideră condiţionate de oscilatori solidar legaţi de molecule ; în urma excitării optice a moleculei, prin absorbţia unei cuante şi emiterea imediată a unei alte cuante cu frecvenţă diferită (procese de fotoluminescenţă), absorbţiei şi emisiei se consideră că le corespund oscilatori diferiţi.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul radiaţiei magnetice de dipol şi a celei de cuadrupol electric, calculele se dezvoltă oarecum similar şi conduc la rezultate care arată că probabilităţile de emisie spontană diferă între ele cu mai multe ordine de mărime; astfel

$$A^{(\text{dipol electric})} = 3 \cdot 10^{29} \left(\frac{\nu}{c}\right)^3 |\boldsymbol{P}|^2,$$

$$A^{(\text{dipol magnetic})} = 3 \cdot 10^{29} \left(\frac{\nu}{c}\right)^3 |\mu|^2,$$

$$A^{(\text{cuadrupol})} = 9 \cdot 10^{29} \left(\frac{\nu}{c}\right)^5 |Q|^2,$$

în care μ este momentul de dipol magnetic, iar Q este momentul de cuadrupol electric.

În domeniul vizibil al spectrului ($\nu = 6 \cdot 10^{14}\ s^{-1}$), luînd $P = 5$ Debye, $\mu = 1$ magneton Bohr şi $Q = 5 \cdot 10^{-26}$, se obţine:

$$A^{(\text{dipol electric})} \simeq 6 \cdot 10^7\ s^{-1},$$

$$A^{(\text{dipol magnetic})} \simeq 2{,}5 \cdot 10^2\ s^{-1},$$

$$A^{(\text{cuadrupol})} \simeq 8\ s^{-1}.$$

Deşi mult mai puţin probabile şi mai slabe, radiaţiile de dipol magnetic şi de cuadrupol electric pot prezenta importanţă în cazurile în care regulile de selecţie interzic radiaţia de dipol electric.

Corespondenţa între radiaţia oscilatorului clasic şi probabilităţile tranziţiilor cuantice conduce la caracterizarea acestora prin intermediul unei mărimi: tăria oscilatorului, care se corelează cu lărgimea naturală a nivelelor de energie şi a liniilor spectrale.

Fie un oscilator a cărui energie iniţială este:

$$U_0 = \frac{1}{2} K a_0^2 = \frac{1}{2} m\omega^2 a_0^2, \qquad \text{(XXIV, 3—11)}$$

iar la momentul t devine:

$$U = \frac{1}{2} m\omega^2 a^2.$$

În urma radiaţiei, oscilatorul pierde energie, oscilaţiile lui se amortizează, ceea ce conduce la scăderea amplitudinii după o lege exponenţială:

$$a = a_0 e^{-\frac{\gamma_0}{2} t}, \qquad \text{(XXIV, 3—12)}$$

în care

$$\gamma_0 = \frac{2e^2\omega^2}{3mc^3}. \qquad \text{(XXIV, 3—13)}$$

Radiaţia duce la micşorarea energiei oscilatorului; în unitatea de timp rezultă:

$$-\frac{dU}{dt} = \bar{E} = \frac{e^2\omega^4}{3c^2} a^2 = \frac{2e^2\omega^2}{3c^3 m} U.$$

Utilizînd γ_0 conform relaţiei (XXIV, 3—13) şi integrînd, se obţine

$$U = U_0 e^{-\gamma_0 t}. \qquad \text{(XXIV, 3—14)}$$

Considerînd cazul unui electron care oscilează, se obţine :

$$\gamma_0 = \frac{2e^2\omega^2}{3m_e c^3} = 0{,}22\left(\frac{\nu}{c}\right)^2 = 2{,}45 \cdot 10^{-22}\,\nu^2\,s^{-1}$$

şi comparaţia cu teoria cuantică conduce la rezultatul :

$$\gamma_0 = A_0.$$

Probabilitatea reală a tranziţiei A_{si} diferă în general de A_0 şi se defineşte tăria oscilatorului f_{si} ca raportul :

$$f_{si} = \frac{A_{si}}{A_0} = \frac{A_{si}}{\gamma_0} = \frac{\gamma}{\gamma_0}. \qquad \text{(XXIV, 3—15)}$$

Tăria oscilatorului este o mărime adimensională şi relaţia de mai sus conduce la expresia :

$$A_{si} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3m_e c^3} f_{si}. \qquad \text{(XXIV, 3—16)}$$

În cazul nivelelor degenerate este necesar să se introducă tăriile tranziţiilor şi să se calculeze tăriile oscilatorilor folosind relaţiile (XXIV, 3—7) — (XXIV, 3—10).

După o regulă importantă, suma tăriei oscilatorilor corespunzători la toate tranziţiile posibile de pe nivelul E_s pe nivelele E_{i_1}, E_{i_2} etc., raportată la un singur grad de libertate al electronului, este egală cu unitatea :

$$\sum_i f_{si} = 1. \qquad \text{(XXIV, 3—17)}$$

De asemenea, s-a arătat că tăria oscilatorului intervine în spectrul electronic al moleculei şi în capitolul XXX se face apel la această corelaţie.

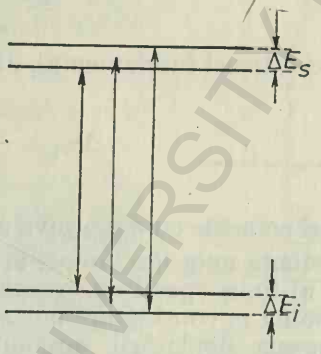
4. LĂRGIMEA NATURALĂ A NIVELELOR DE ENERGIE

Nivelele de energie nu corespund unei valori date a energiei E ci sînt caracterizate în realitate, printr-o lărgime a nivelului ΔE ceea ce conduce la o lărgime a liniei spectrale, dată de suma lărgimilor celor două nivele implicate în tranziţie (fig. XXIV — 2).

$$\Delta E_{si} = \Delta E_s + \Delta E_i. \qquad \text{(XXIV, 4—1)}$$

Lărgimea naturală a liniei spectrale, emisă de un sistem lipsit de interacţiune, în repaus, depinde numai de probabilităţile de emisie spontană. Dacă se ţine seama de relaţia de incertitudine :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geqslant \frac{h}{2\pi}$$



XXIV—2. — Lărgimea nivelelor de energie.

şi se consideră Δt ca reprezentînd timpul de viaţă τ al sistemului în starea respectivă, se obţine lărgimea nivelului :

$$\Delta E \sim \frac{1}{\tau}\,\frac{h}{2\pi}$$

sau exprimat în frecvenţă :

$$\Delta\nu \sim \frac{1}{\tau}\,\frac{1}{2\pi}. \qquad \text{(XXIV, 4 — 2)}$$

Deoarece în mod normal $\tau \sim 10^{-8}$ s, rezultă :

$$\Delta\nu \sim 10^{7}\ \text{s}^{-1},$$

ceea ce, la o frecvenţă $\nu = 10^{15}\ \text{s}^{-1}$ (corespunzătoare la $\lambda = 3\,000$ Å), conduce la un raport

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} \sim 10^{-8},$$

deci o lărgime considerabil de mică a nivelelor şi, corespunzător, a liniilor spectrale. Dacă timpii de viaţă în cele două stări energetice E_s şi E_i sînt diferiţi, τ_s şi τ_i, lărgimea liniei se calculează utilizînd relaţia :

$$\Delta\nu_{si} = \Delta\nu_s + \Delta\nu_i = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_i}\right). \qquad \text{(XXIV, 4 — 3)}$$

Ţinînd seama de (XXIV, 2 — 8), relaţia de mai sus se poate scrie :

$$\Delta\nu_s = \frac{1}{2\pi} A_s,$$

$$\Delta\nu_{si} = \frac{1}{2\pi}(A_s + A_i). \qquad \text{(XXIV, 4 — 4)}$$

Dacă nivelul i este cel fundamental, atunci $\tau_i = \infty$:

$$\Delta\nu_{si} = \frac{1}{2\pi} A_s,$$

lărgimea liniei coincide cu cea a nivelului superior de energie.

De existenţa unor lărgimi ale nivelelor de energie se leagă existenţa unui contur al liniei spectrale, reprezentînd distribuţia intensităţii în cadrul liniei. Luînd în considerare numai lărgimea naturală a liniei, să considerăm expresia deplasării sarcinii care oscilează (XXIV, 3 — 2) şi (XXIV, 3 — 12) :

$$x = a\cos 2\pi\nu_0 t = a_0\, e^{-\frac{\gamma_0}{2}t}\cos 2\pi\nu_0 t,$$

în care γ_0 reprezintă coeficientul de amortizare. Oscilaţia amortizată nu mai are caracter perfect monocromatic, ci poate fi aproximată prin suprapunerea unor unde cu frecvenţa ν apropiată de ν_0. Folosind integrala Fourier se obţine expresia pătratului amplitudinii :

$$a^2(\nu) = a^2(\nu_0)\left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2 \frac{1}{4\pi^2(\nu-\nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2} \qquad \text{(XXIV, 4—5)}$$

şi expresia energiei funcţie de frecvenţă :

$$E(\nu) = E(\nu_0)\left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2 \frac{1}{4\pi^2(\nu-\nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2}. \qquad \text{(XXIV, 4—6)}$$

Energia $E(\nu)$ este jumătate din $E(\nu_0)$ dacă :

$$4\pi^2(\nu-\nu_0)^2 = \left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2,$$

adică

$$\nu - \nu_0 = \pm\frac{\gamma_0}{4\pi}.$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

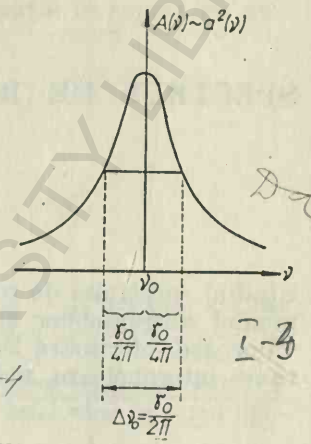
Cantitatea $\Delta\nu_0 = \frac{\gamma_0}{2\pi}$ (semilărgimea liniei) caracterizează lărgimea liniei spectrale (fig. XXIV — 3) şi are în teoria cuantică expresia:

$$\Delta\nu_0 = \frac{A_0}{2\pi} = \frac{4\pi e^2\nu^2}{3m_0c^3}, \quad \text{(XXIV, 4—7)}$$

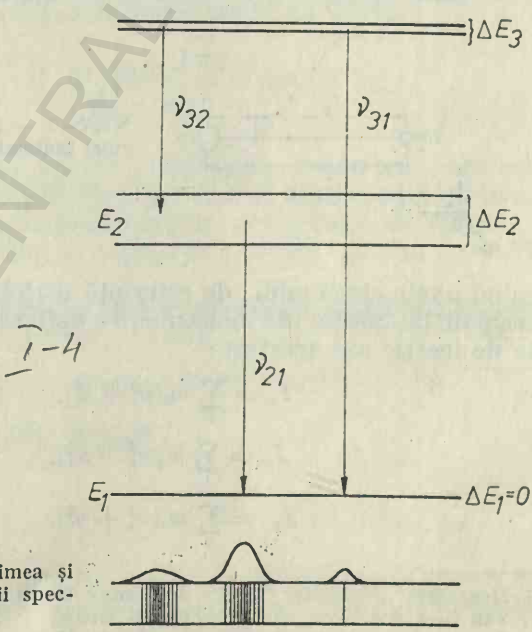
deci lărgimea liniei creşte cu pătratul frecvenţei. Ţinînd seama de probabilităţile reale de tranziţie, se introduce tăria oscilatorului:

$$\Delta\nu = \frac{h}{2\pi}A_{st} = \frac{1}{2\pi}f_{st}A_0. \quad \text{(XXIV, 4 — 8)}$$

În general lărgimea unei linii depinde de probabilităţile tuturor tranziţiilor în care sînt implicate nivelele respective de energie, de aceea lărgimea sa este mai mare. Figura XXIV — 4 ilustrează cîteva cauze de linii cu lărgimi diferite, în legătură cu lărgimea nivelelor corespunzătoare. Alte cauze care provoacă lărgirea liniilor spectrale sînt agitaţia termică, care conduce la efectul Doppler de variaţie a frecvenţei în funcţie de viteza de deplasare a particulei ce emite sau absoarbe radiaţia, precum şi diferitele interacţiuni între particule.



XXIV—3.—Conturul unei linii spectrale.



XXIV — 4. — Lărgimea şi conturul a trei linii spectrale.

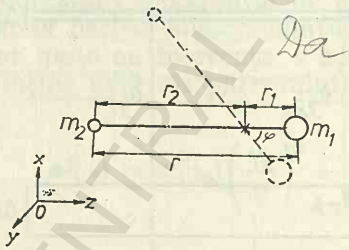
Capitolul XXV

SPECTRUL DE ROTAȚIE AL MOLECULEI BIATOMICE

Studiul spectrului de rotație al moleculei biatomice se efectuează în domeniul microundelor și al infraroșului îndepărtat[1]). El oferă informații valoroase referitoare la structura moleculelor (momente de inerție, distanțe internucleare, momente de dipol etc.).

1. ROTAȚIA MOLECULELOR BIATOMICE ÎN CADRUL MECANICII CLASICE

Studiul mișcării de rotație a moleculelor biatomice se efectuează în cadrul mecanicii clasice asimilînd, în prima aproximație, molecula biatomică cu un rotator rigid.



XXV–1. — Modelul moleculei biatomice în rotație.

Alegînd axele sistemului de referință astfel încît să corespundă cu axele principale de inerție ale moleculei, se definesc în general momentele principale de inerție ale acesteia:

$$I_x = \sum_i m_i(y_i^2 + z_i^2),$$

$$I_y = \sum_i m_i(z_i^2 + x_i^2),$$

$$I_z = \sum_i m_i(x_i^2 + y_i^2).$$

[1]) G. Herzberg, „Molecular Spectra and Molecular Structure. I Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand, New York, 1973; W. Gordy, W. V. Smith. R. Trambarulo, „Microwave Spectroscopy", Wiley, New York, 1953; C. H. Townes, A. L. Schawlow, „Microwave Spectroscopy", McGraw-Hill, New York, 1955; T. M. Sugden, C. N. Kenney, „Microwawe Spectroscopy of Gases", Van Nostrand, Princeton, 1965.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul moleculei biatomice (figura XXV — 1):

$$I_z \ll I_x = I_y = I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2, \qquad \text{(XXV, 1 — 1)}$$

astfel că se vor considera numai momentele de inerție în raport cu axe perpendiculare pe axa internucleară.

Din expresia:

$$r = r_1 + r_2$$

și din relația centrului de masă:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

se obține[1])

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r; \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r. \qquad \text{(XXV, 1 — 2)}$$

Energia de rotație a moleculei biatomice în jurul axei OX sau OY este reprezentată de energia cinetică de rotație a nucleelor în jurul centrului de masă:

$$E = \frac{1}{2}(m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2) = \frac{1}{2}(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)\,\omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2,$$

în care ω este viteza unghiulară de rotație. Introducînd (XXV, 1 — 2) în (XXV, 1 — 1) se obține expresia momentului de inerție:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2,$$

în care μ constituie masa redusă a moleculei. Deoarece μ are ordinul de mărime al masei atomice (10^{-24} g) iar r pe cel al distanței internucleare în moleculă (10^{-8} cm), momentul de inerție I are ordinul de mărime 10^{-40} g · cm². (De ex. la molecula de hidrogen $\mu = 0{,}84 \cdot 10^{-24}$g, $r = 0{,}74$ Å, $I = 0{,}46 \cdot 10^{-40}$ g · cm²).

Momentul unghiular (cinetic) al moleculei biatomice în mișcarea de rotație are expresia:

$$P = m_1 v_1 r_1 + m_2 v_2 r_2 = (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)\,\omega = I\omega,$$

astfel încît se obține pentru energie:

$$E = \frac{P^2}{2I}. \qquad \text{(XXV, 1 — 3)}$$

Rezultă că studiul rotației moleculei biatomice se poate reduce la cel al unei mase punctuale μ aflată la o distanță fixă r de axele de rotație, sistem denumit rotator rigid simplu.

[1]) A se vedea de ex. vol. I, 1, p. 125.

2. ROTAȚIA MOLECULELOR BIATOMICE ÎN CADRUL MECANICII CUANTICE

Teoria cuantică a rotatorului rigid în plan și a celui cu axe mobile au fost prezentate în volumul anterior (cap. XV, 5, p. 290). În cazul rotatorului rigid în plan (cu axe fixe) valorile proprii ale energiei și funcțiile proprii corespunzătoare sînt date de relațiile:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} M^2, \qquad \text{(XXV, 2 — 1)}$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\varphi},$$

în care numărul cuantic M are valorile: $0, \pm 1, \pm 2, \ldots$, iar φ reprezintă unghiul de rotație (fig. XXV — 1) dacă drept axă de rotație se consideră axa OY.

Rotatorul rigid cu axe mobile are valorile proprii ale energiei date de relația:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \qquad \text{(XXV, 2 — 2)}$$

iar funcțiile proprii

$$\Psi = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi} \frac{(J-|M|)!}{(J+|M|)!}} P_J^{(M)}(\cos\vartheta)\, e^{iM\varphi},$$

în care P reprezintă polinomul Legendre asociat, unghiul ϑ descrie înclinarea axei de rotație a moleculei biatomice în raport cu OY, iar valorile:

$$M = J,\ J-1, \ldots, -J$$

reprezintă, în unități $\frac{h}{2\pi}$ proiecția momentului J pe direcția momentului M.

Relațiile (XXV, 2—1) și (XXV, 2—2) se pot obține și utilizînd expresia fundamentală de cuantificare a momentului unghiular:
în mecanica cuantică veche

$$P = \frac{h}{2\pi} M,$$

în mecanica cuantică modernă

$$P = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)},$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care introduse în expresia energiei (XXV, 1—3) conduc la:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} M^2,$$

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1),$$

cea de-a doua expresie fiind frecvent utilizată.

Raportul $\frac{E}{h}$ (s^{-1}), respectiv $\frac{E}{hc}$ (cm^{-1}) constituie termenul spectral de rotație; diferența acestor termeni reprezintă frecvența, respectiv numărul de undă al radiației, iar

$$B = \begin{cases} \dfrac{h^2}{8\pi^2 I} \text{ ergi} \\ \dfrac{h}{8\pi^2 I} \text{ s}^{-1} \\ \dfrac{h}{8\pi^2 Ic} \text{ cm}^{-1} \end{cases} \qquad \text{(XXV, 2 —3)}$$

este denumit constantă de rotație și determină valorile energiei de rotație. În domeniul microundelor B se exprimă în unități de frecvență — MHz — iar în spectrele optice în s^{-1} sau în cm^{-1}, ceea ce numeric conduce la relațiile de transformare:

$$B = \frac{2{,}80}{I} 10^{-39} \text{ cm}^{-1} = \frac{0{,}83}{I} 10^{-28} \text{ s}^{-1} = \frac{0{,}83}{I} 10^{34} \text{ MHz}.$$

La molecula de hidrogen:

$$B = \frac{2{,}80 \cdot 10^{-39}}{0{,}46 \cdot 10^{-40}} \simeq 60 \text{ cm}^{-1},$$

iar la moleculele mai grele valoarea constantei de rotație scade în urma creșterii masei și, în mai mică măsură, a distanței internucleare. Astfel, la molecula de iod la care momentul de inerție este cu trei ordine de mărime mai mare decît la hidrogen, $B = 0{,}037$ cm^{-1}, deci este cu 3 ordine de mărime mai mică. (În toate exemplele din acest capitol se consideră moleculele în starea electronică fundamentală.)

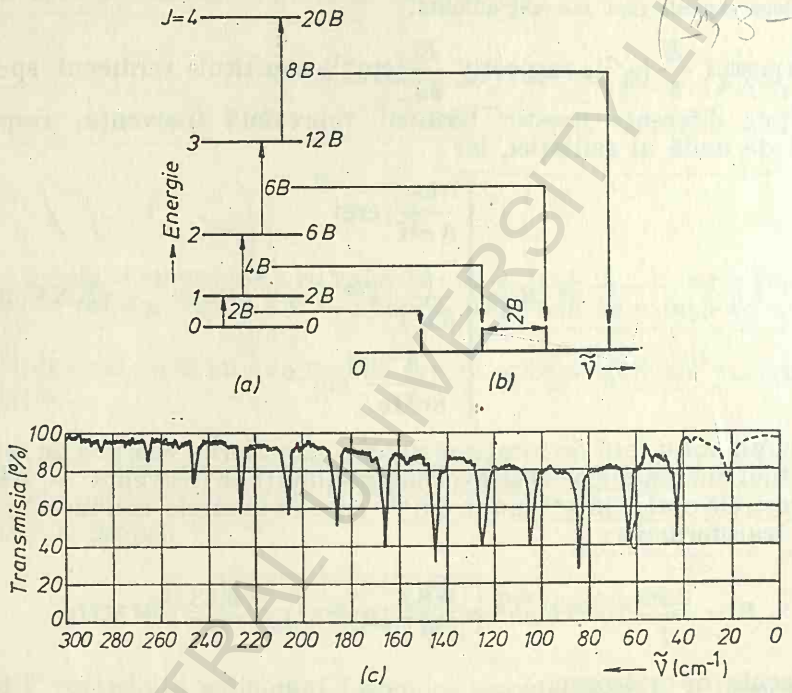
3. SPECTRUL DE ROTAȚIE AL MOLECULELOR BIATOMICE

Relația (XXV, 2—2) conduce la următorul tablou al valorilor energiei de rotație în funcție de numărul cuantic J:

$J = 0$;	1;	2;	3;	4;	5 ..
$E = 0$;	$2B$;	$6B$;	$12B$;	$20B$;	$30B$..,

iar reprezentarea grafică a nivelelor de energie și spectrul de rotație rezultat în urma tranzițiilor conform regulii de selecție $\Delta J = \pm 1$ sînt date în figura XXV — 2. Din diferența a două nivele de energie consecutive:

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1) = h\nu, \qquad (XXV, 3-1)$$



XXV—2. — Nivele ale energiei de rotație (*a*), spectrul de rotație al acidului clorhidric: experimental (*c*) și reconstruit (*b*).

rezultă că aceasta depinde liniar de numărul cuantic J iar valorile diferențelor de energie:

$$J \to J+1: \quad 0 \to 1; \quad 1 \to 2; \quad 2 \to 3; \ldots$$
$$\Delta E \quad : \quad 2B; \quad 4B; \quad 6B; \ldots$$

conduc la concluzia că spectrul de rotație al moleculei biatomice este constituit în infraroșul îndepărtat din linii echidistante (în scara de frecvențe), diferind prin $\Delta\tilde{\nu} = 2B$.

Singure moleculele biatomice heteronucleare, avînd moment de dipol permanent, prezintă spectru de rotație pură.

Spre deosebire de tranzițiile de rotație pură, regula de selecție a tranzițiilor Raman corespunzătoare la $\Delta J = \pm 2$ conduce la diferența de energie (Apendice XIV):

$$E_{J+2} - E_J = B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) = 4B\left(J + \frac{3}{2}\right) \qquad (XXV, 3-2)$$

și corespunzător, la valorile :

$$J \to J+2: \quad 0 \to 2; \quad 1 \to 3; \quad 2 \to 4; \quad 3 \to 5; \ldots$$
$$\Delta E: \quad 6B; \quad 10B; \quad 14B; \quad 18B; \ldots$$

spectrul fiind format din linii echidistante (în scara de frecvențe) separate prin valoarea $4B$.

Considerarea moleculei biatomice ca un corp rigid constituie numai o primă aproximație ; chiar și vibrația nucleelor în starea de energie vibrațională cea mai coborîtă (vibrația de nul) face ca, în urma întinderii centrifugale, distanța internucleară să se mărească pe măsură ce rotația moleculei are loc cu viteză mai mare. Prin metoda perturbațiilor s-a stabilit că termenul corectiv depinde de frecvența proprie de vibrație a moleculei ν, expresia energiei de rotație a moleculei biatomice fiind atunci :

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) - \frac{h^4}{64\pi^6 I^3 \nu^2} J^2(J+1)^2, \quad \text{(XXV, 3—3)}$$

ceea ce face ca, odată cu creșterea numărului cuantic J, diferența dintre frecvențele liniilor spectrului de rotație să se micșoreze (tabloul XXV—1).

Exprimînd constantele de rotație B și de distorsiune centrifugală $D = \dfrac{h^3}{64\pi^6 I^3 \nu^2 c}$ în cm^{-1}, se obține

$$E = BhcJ(J+1) - Dhc[J(J+1)]^2 \qquad \text{(XXV, 3 — 4)}$$

și, aplicînd regula de selecție $\Delta J = \pm 1$, relația de mai sus conduce la rezultatul :

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^2. \qquad \text{(XXV, 3 — 5)}$$

Reprezentînd $\dfrac{\tilde{\nu}}{J+1}$ în funcție de $J+1$ se obține o dreaptă al cărei coeficient unghiular este $-4D$ iar ordonata la origine $2B$.

Dată fiind valoarea relativ scăzută a energiei de rotație, comparabilă cu cea termică, prezintă importanță stabilirea relației de distribuție a moleculelor pe nivelele energiei de rotație (populația termică a nivelelor de rotație) care dă seama de intensitatea liniilor spectrului de rotație.

În cadrul mecanicii statistice clasice, numărul de molecule $\mathrm{d}N_E$ care au energia de rotație cuprinsă între E și $E + \mathrm{d}E$ este dat de relația :

$$\mathrm{d}N_E = A\, \mathrm{e}^{-\frac{E}{kT}} \mathrm{d}E. \qquad \text{(III, 3-6)}$$

Integrînd pentru tot intervalul de valori ale energiei se obține pentru o moleculă gram :

$$N = A \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\frac{E}{kT}} \mathrm{d}E = AkT, \qquad \text{(III, 3-7)}$$

de unde rezultă :

$$A = \frac{N}{kT}. \qquad \text{(III, 3-8)}$$

În cazul rotației:

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2$$

și deci:

$$dN_E = AI\omega e^{-\frac{I\omega^2}{2kT}} d\omega = \frac{NI}{kT} e^{-\frac{I\omega^2}{2kT}} \omega d\omega.$$

Considerînd expresia cuantificată a energiei și notînd cu N_J numărul de molecule cu energia corespunzătoare numărului cuantic J, relația de mai sus devine în cazul moleculelor nesimetrice:

$$N_J = A(2J+1)\, e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)},$$

în care $2J+1$ reprezintă gradul de degenerare al stării cuantice respective (ponderea statistică). Însumînd pentru toate moleculele cuprinse într-un cm³, se obține:

$$N_1 = \sum_{J=0}^{\infty} N_J = A \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)}.$$

Pentru temperaturi suficient de ridicate suma se aproximează printr-o integrală:

$$N_1 = A \int_0^{\infty} (2J+1)\, e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)} dJ = A \frac{kT}{h^2} 8\pi^2 I,$$

din care se obține expresia constantei A și apoi a lui N_J[1]):

$$N_J = N_1 \frac{h^2}{8\pi^2 IkT} (2J+1)\, e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)} = N_1 \frac{B}{kT} (2J+1)\, e^{-\frac{B}{kT} J(J+1)}. \qquad \text{(XXV, 3—6)}$$

Relația (XXV, 3 — 6) este utilă în studiul intensității relative a liniilor în spectrul de rotație, al dependenței de temperatură a populației termice a nivelelor de rotație, a profilului benzilor de rotație-vibrație etc.

Raportul $n_J = N_J/N_1$, fracțiunea de molecule care se găsesc pe nivelul definit prin J din numărul total de molecule, este o funcție exponențială de numărul cuantic J (figura XXV — 3).

Maximul acestei funcții, corespunzînd condiției $d(N_J/N_1)/dJ = 0$, are loc la valoarea:

$$J_{max} = \left(\frac{kT}{2B}\right)^{1/2} - \frac{1}{2},$$

[1]) La moleculele care au centru de simetrie această relație se modifică, ponderile statistice depinzînd de spinul nuclear.

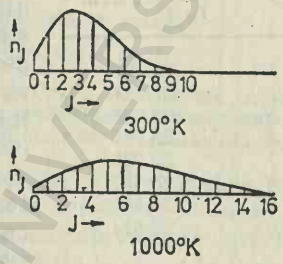
BCU MIRCEA CEL BĂTRÂN UNIVERSITY LIBRARY

care depinde de rădăcina pătrată a temperaturii. Energia nivelului cu cea mai mare populație termică este:

$$E = BJ_{max}(J_{max}+1) = B\left[\left(\frac{kT}{2B}\right)^{1/2} - \frac{1}{2}\right]\left[\left(\frac{kT}{2B}\right)^{1/2} + \frac{1}{2}\right] = \frac{kT}{2} - \frac{B}{4}.$$

Cu excepția temperaturilor foarte joase, $\frac{kT}{2} \gg \frac{B}{4}$ și energia celui mai populat nivel de rotație este:

$$E \simeq \frac{kT}{2},$$



XXV—3. — Populația termică a stărilor de rotație la acidul clorhidric.

corespunzător valorii repartizate, conform principiului echipartiției energiei [1]), pe un grad de libertate.

4. REZULTATE

Spectrul de rotație al moleculelor biatomice oferă unele informații prețioase referitoare la structura moleculară; în cele ce urmează se vor examina distanța internucleară și stările *orto-para* ale moleculei.

a) Distanța internucleară de echilibru este o mărime moleculară determinată de echilibrul dintre forțele interatomice de atracție și cele de respingere [2]). În cazul moleculelor biatomice determinarea acestei distanțe nu se face, aparent, cu dificultăți deosebite, ținînd seama de faptul că, dată fiind echidistanța liniilor spectrale, se obține ușor constanta de rotație B, din aceasta momentul de inerție I și, respectiv, distanța internucleară de echilibru r_e.

În tabloul XXV — 1 sînt trecute unele rezultate referitoare la acidul clorhidric, obținute la studiul absorbției în infraroșu îndepărtat [3]). Utilizînd relația (XXV, 3 — 1) se obține valoarea medie $B \approx 10{,}4\ cm^{-1}$ și respectiv $I = 2{,}69 \cdot 10^{-40}\ g \cdot cm^2$. Ținînd seama de abundența naturală a celor doi

---

[1]) Vol. II, 1, în curs de apariție.

[2]) Vol. I, 1, p. 431. V. M. Kondratiev, „Structura atomilor și moleculelor", trad. din l. rusă, Edit. didactică, și pedagogică, București, 1967, p. 455.

[3]) R. L. Hansler, R. A. Oetjen, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1340 (1953).

izotopi ai clorului şi utilizînd valoarea 35,5 ca masă atomică a clorului, se calculează distanţa internucleară $r_0 = 1{,}29$ Å. Din reprezentarea $\frac{\tilde{\nu}}{J+1}$ în funcţie de $J+1$ se obţine valoarea constantei de distorsiune centrifugală $D = 5{,}2 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm}^{-1}$, considerabil de mică faţă de constanta de rotaţie.

TABLOUL XXV – 1

Benzi din spectrul de rotaţie al acidului clorhidric

$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	J	$\frac{\tilde{\nu}}{J+1} = 2B\ \mathrm{cm}^{-1}$
83,32	3	20,830
104,13	3	20,826
124,73	5	20,788
145,37	6	20,767
165,89	7	20,736
186,23	8	20,692
206,60	9	20,660
226,86	10	20,624

În condiţii experimentale favorabile, determinarea constantei B se face cu precizia 10^{-6}. Momentul de inerţie se obţine însă cu o precizie mai mică [1]) iar calculul distanţei internucleare este complicat şi de faptul că nucleele se află în mişcare de vibraţie chiar în starea de vibraţie zero. În cazul unei oscilaţii armonice, distanţa internucleară medie (de care depinde momentul de inerţie) este modificată şi deci este necesar să se efectueze corecţia respectivă. De exemplu, în cazul BeO distanţa internucleară corespunzătoare minimului curbei potenţiale este $r_e = 1{,}311$ Å iar cea corespunzătoare valorii medii a distanţei internucleare în starea definită de numărul cuantic de vibraţie nul este $r_0 = 1{,}335$ Å. Tabloul XXV – 2 cuprinde distanţele internucleare ale cîtorva molecule biatomice ale unor elemente şi hidrurilor respective [2]).

TABLOUL XXV – 2

Distanţele internucleare în moleculele unor elemente şi hidruri

Molecula	Distanţa internucleară, Å	Molecula	Distanţa internucleară, Å
H_2	0,7417	LiH	1,5953
D_2	0,7416	LiD	1,5949
Li_2	2,6723	BeH	1,3431
B_2	1,589	BeD	1,3425
C_2	1,3117	BH	1,2324
N_2	1,094	CH	1,1198
O_2	1,2074	NH	1,038
		OH	0,9706

Tabloul XXV – 3 cuprinde distanţele internucleare din moleculele halogenilor şi hidracizilor respectivi [3]).

[1]) J.C.D. Brand, J. C. Speakman, „Molecular Structure", Arnold, London, 1960 p. 77.
[2]) V. N. Kondratiev, op. cit., p. 461, 462.
[3]) M. V. Volkenstein, „Stroienie i fiziceskhie svoistva molecul", Izd. Akad. Nauk. SSSR, Moskva, 1955, p. 121.

TABLOUL XXV – 3

Distanțele internucleare în moleculele halogenilor și hidracizilor respectivi

Molecula	Distanța internucleară, Å	Molecula	Distanța internucleară, Å
F_2	1,46	HF	0,92
Cl_2	2,00	HCl	1,28
Br_2	2,28	HBr	1,42
I_2	2,66	HI	1,62

Definind raza covalentă a unui element ca jumătatea distanței internucleare din molecula sa:

$$r_{X_2} = 2r_X,$$

distanța internucleară dintr-o moleculă XY este dată de relația [1]):

$$r_{XY} = r_X + r_Y - 0{,}09|x_X - x_Y|,$$

în care x_i reprezintă electronegativitatea elementului i iar legătura covalentă este simplă. În cazul legăturii duble și a celei triple valorile coeficientului numeric sînt mai mici.

O altă sistematică a razelor covalente ale elementelor a fost stabilită de Linus Pauling [2]).

b) Momentele nucleelor influențează mult nivelele energiei de rotație, condiționînd structura hiperfină a acestora. De asemenea, în cazul moleculelor simetrice și care conțin nuclee echivalente, nivelelor de rotație le corespund ponderi statistice care diferă de la stare la stare, în funcție de valoarea numărului cuantic total de spin nuclear I; drept rezultat, liniile din spectrul de rotație prezintă alternarea intensității. Cazul cel mai bine studiat este cel al moleculei de hidrogen la care sînt posibile pentru I valorile 1 și 0, prima simetrică iar a doua antisimetrică în raport cu permutarea protonilor. Stările de rotație se clasifică și ele în simetrice (J par) și antisimetrice (J impar) în raport cu aceeași permutare [3]), astfel încît în ansamblu rezultă simetria stărilor definite de valorile I și J conform tabloului XXV – 4 în care s și a indică simetria și antisimetria stărilor.

TABLOUL XXV – 4

Simetria stărilor moleculei de hidrogen

	Simetria stării nucleare	J	Simetria stării de rotație	Simetria stării moleculare
1	s	par	s	s
		impar	a	a
0	a	par	s	a
		impar	a	s

Deoarece starea de vibrație și cea electronică a moleculei sînt simetrice iar permutarea unică a protonilor (ca particule cu spin semiîntreg) este antisimetrică, rezultă ca posibile următoarele două stări:

$I = 0, \quad J = 0, 2, 4, 6, 8, \ldots$; ponderea statistică $2J + 1$,

$I = 1, \quad J = 1, 3, 5, 7, 9, \ldots$; ponderea statistică $3(2J + 1)$,

[1]) H. Preuss, „Die Methoden der Molekülphysik und ihre Anwendungsbereiche", Akademie Verlag, Berlin, 1959, p. 21.

[2]) L. Pauling, „The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press, Ithaca, 1948, cap. V.

[3]) Pentru proprietățile de simetrie ale nivelelor de rotație a se vedea de ex., G. Herzberg, op. cit., p. 128.

ponderea statistică fiind calculată conform expresiei $(2I + 1)\ (2J + 1)$. Stările orto ($I = 1$) sînt de trei ori mai numeroase decît cele para ($I = 0$), amestecul de orto-hidrogen şi para-hidrogen fiind considerat ca amestec a două gaze, deoarece tranziţia între stări de spin nuclear simetrice şi antisimetrice este interzisă. La temperaturi suficient de ridicate ($kT \gg 2B$) sînt de trei ori mai numeroase moleculele de orto-hidrogen decît cele de para-hidrogen iar la temperaturi coborîte ($kT \ll 2B$) practic toate moleculele se găsesc în starea fundamentală definită prin $J = 0$, deci ca para-hidrogen.

Teoria stărilor orto-para ale moleculei de hidrogen a fost elaborată de Dennison [1]) şi confirmată experimental de Bonhoefer şi Harteck [2]) precum şi de alţi cercetători. Una din dovezile experimentale o constituie alternarea intensităţii liniilor de rotaţie din spectrul moleculei de hidrogen. În spectrul Raman de rotaţie pură se observă că liniile corespunzătoare tranziţiilor între nivelele pare $(0 - 2,\ 2 - 4,\ 4 - 6, \ldots)$ sînt mai puţin intense decît cele rezultate din tranziţii între nivele impare $(1 - 3,\ 3 - 5,\ 5 - 7, \ldots)$, dată fiind populaţia termică mai ridicată pe nivelele caracterizate prin valori impare pentru J, în urma ponderii statistice mai mari.

Viteza reacţiei de conversie orto-para hidrogen se măreşte considerabil cu temperatura. Mecanismul reacţiei de schimb :

$$H + p\text{-}H_2 \rightleftharpoons o\text{-}H_2 + H$$

a fost descris de Farkas ca datorindu-se prezenţei atomilor de hidrogen rezultaţi in urma disocierii moleculei de hidrogen.

Un alt mecanism de conversie este cel care are loc în prezenţa unor substanţe paramagnetice (O_2, NO), ceea ce măreşte mult viteza de reacţie şi deci stabilirea echilibrului. Cărbunele activ are rol catalitic care a fost explicat ca fiind datorat centrilor paramagnetici formaţi de atomii de carbon de la suprafaţă.

La moleculele biatomice ale altor elemente ai căror atomi au numărul cuantic de spin nuclear I, raportul ponderilor stărilor antisimetrice şi simetrice este $\frac{I}{I+1}$, fără a mai considera factorul $2J + 1$. Pentru cazul $I = 1$ (de ex. D_2, N_2^{14} etc.) raportul ponderilor este 1/2; stările totale ale moleculei sînt simetrice şi ponderea statistică a stărilor de rotaţie simetrice este dublu celei a stărilor antisimetrice. În spectrul Raman de rotaţie pură al moleculei de azot s-au observat intensităţi alternate ale liniilor în raportul 2 : 1.

În cazul $I = 0$ sînt posibile numai stări nucleare simetrice şi deoarece stările moleculei sînt simetrice, pot exista respectiv numai stările de rotaţie simetrice.

Studiul stărilor orto-para a fost apreciat ca o confirmare experimentală impresionantă a prevederilor mecanicii cuantice.

---

[1]) D. Dennison, *Proc. Roy. Soc.*, **115**, 483 (1927).
[2]) K. Bonhoefer, P. Harteck, *Z. Phys. Chem.*, **4**, 113 (1929).

Capitolul XXVI

SPECTRUL DE ROTAȚIE AL MOLECULEI POLIATOMICE

Numeroase date referitoare la structura moleculelor au fost obținute prin studiul spectrelor de rotație într-un domeniu larg al spectrului electromagnetic: spectrul de rotație pură în regiunea microundelor și infraroșu îndepărtat, partea de rotație a spectrului de rotație-vibrație din infraroșul mediu și apropiat, spectrul Raman de rotație observat în domeniul vizibil al spectrului, structura fină de rotație a spectrului electronic al moleculelor din domeniul vizibil și ultraviolet. Fiecare tehnică are avantajele și limitările sale[1]). Prezentul capitol are ca obiect spectrul de rotație al moleculelor formate din mai mult de doi atomi.

1. MOMENTELE DE INERȚIE ALE MOLECULELOR POLIATOMICE RIGIDE

Momentul de inerție al unei molecule rigide în raport cu orice axă care trece prin centrul de masă al moleculei este:

$$I = \sum_i m_i r_i^2, \qquad \text{(XXVI, 1—1)}$$

în care r_i reprezintă distanța dintre nucleul i și axa de rotație. Locul punctelor reprezentînd radial valoarea $I^{-1/2}$ din centrul de masă în direcția axelor de rotație constituie suprafața unui elipsoid triaxial, elipsoidul momentelor. Cele trei axe mutual perpendiculare ale elipsoidului momentelor coincid cu axele principale de inerție ale moleculei, în raport cu care rotația este balansată din punct de vedere dinamic. Notînd axele elipsoidului cu a, b și c în ordinea scăderii lor, rezultă:

$$I_a < I_b < I_c.$$

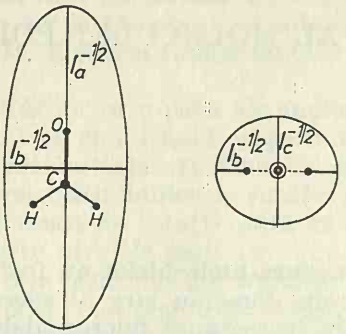
În cazul moleculelor care prezintă elemente de simetrie, axele principale de inerție pot fi stabilite cu ușurință; de exemplu, în cazul în care există o axă de simetrie, este evident că aceasta coincide cu una din axele

---

[1]) C. C. Costain, în „Physical Chemistry", vol. IV, Ed. D. Henderson, Academic Press, New York, 1970, cap. 2; G. Herzberg, „Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand, New York, 1954; M. A. Eliașevici, op. cit., cap. 19; J. C. D. Brand, J. C. Speakman, op. cit., cap. 4.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

principale de inerţie ale moleculei şi respectiv cu una din axele elipsoidului momentelor. Un plan de simetrie al moleculei constituie totodată o secţiune principală a elipsoidului momentelor, cuprinzînd două axe principale de inerţie şi avînd a treia axă perpendiculară pe acest plan. Calculul momentelor de inerţie se efectuează utilizînd relaţia (XXVI, 1 — 1).



XXVI — 1. — Secţiunile principale ale elipsoidului momentelor de inerţie la aldehida formică.

Molecula aldehidei formice HCHO este plană, atomul de carbon se află în stare de hibridizare trigonală sp^2 şi legătura C—O este dublă. Elementele de simetrie ale moleculei sînt axa C_2 şi două plane σ_v a căror intersecţie constituie această axă ; un plan σ_v este chiar planul moleculei, celălalt este perpendicular pe el. Rezultă deci că o axă principală de inerţie coincide cu axa C_2, celelalte două fiind cuprinse fiecare în cîte un plan σ_v, toate intersectîndu-se în centrul de masă al moleculei. Pentru a stabili ordinea lor de mărime sînt necesare unele calcule, în afara argumentelor bazate pe simetrie. Se observă că I_a (fig. XXVI — 1) coincide cu C_2 dat fiind că numai masele celor doi atomi de hidrogen contribuie la momentul de rotaţie în jurul acestei axe ; I_b se află în planul moleculei iar I_c este perpendicular pe planul moleculei.

În cazul moleculelor la care axele principale de inerţie nu rezultă din considerente de simetrie cum sînt cele expuse, momentele principale de inerţie se obţin prin rezolvarea ecuaţiei determinant [1] :

$$\begin{vmatrix} I_{xx} - I & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{xy} & I_{yy} - I & -I_{yz} \\ -I_{xz} & -I_{yz} & I_{zz} - I \end{vmatrix} = 0, \quad \text{(XXVI, 1 — 2)}$$

în care I_{xx}, I_{yy}, I_{zz}, momentele de inerţie în raport cu orice sistem cartezian de coordonate cu originea în centrul de masă al moleculei, sînt definite prin relaţiile :

$$I_{xx} = \sum_i m_i(y_i^2 + z_i^2),$$

$$I_{yy} = \sum_i m_i(z_i^2 + x_i^2),$$

$$I_{zz} = \sum_i m_i(x_i^2 + y_i^2),$$

[1] J. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, **8**, 431 (1940).

x_i, y_i, z_i, m_i fiind coordonatele, respectiv masa atomului i iar suma efectuîndu-se pentru toți atomii moleculei. Termenii I_{xy}, I_{xz}, I_{yz} sînt produsele de inerție definite prin relațiile :

$$I_{xy} = \sum_i m_i x_i y_i,$$

$$I_{xz} = \sum_i m_i x_i z_i,$$

$$I_{yz} = \sum_i m_i y_i z_i.$$

Dacă axele principale de inerție coincid cu axele de coordonate carteziene, toate produsele de inerție sînt nule și determinantul (XXVI, 1—2) se factorizează în trei ecuații de gradul întîi asemănătoare relației (XXVI, 1—1). Dacă molecula are un plan de simetrie, atunci o axă principală este perpendiculară pe acest plan (de ex. axa x) și două produse de inerție (I_{xy}, I_{xz}) sînt nule ; determinantul (XXVI, 1—2) se factorizează într-o ecuație de gradul doi și una de gradul întîi.

2. ROTAȚIA MOLECULELOR POLIATOMICE ÎN CADRUL MECANICII CLASICE

În cap. XXV s-a stabilit că energia de rotație a moleculei biatomice rigide este jumătatea raportului dintre pătratul momentului unghiular și momentul de inerție respectiv (rel. (XXV, 1 — 3)). Definind momentul unghiular total ca sumă a componentelor pe cele trei axe principale :

$$P^2 = P_a^2 + P_b^2 + P_c^2, \qquad \text{(XXVI, 2 — 1)}$$

în care

$$P_{a(b,c)} = I_{a(b,c)}\omega_{a(b,c)}, \qquad \text{(XXVI, 2 — 2)}$$

se obține expresia energiei totale de rotație :

$$E = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c}. \qquad \text{(XXVI, 2 — 3)}$$

Studiul rotației moleculelor este considerabil simplificat dacă se ține seama de elementele de simetrie, de modul în care diferă elipsoidul momentelor datorită particularităților de structură moleculară. La o primă analiză se pot defini următoarele 4 clase :

I. *Cazul* $I_a = I_b = I_c$, *adică* $a = b = c$. Elipsoidul momentelor este o sferă, momentul de inerție fiind același în raport cu orice axă care trece prin centrul de masă al moleculei. Molecula este asimilabilă cu un giroscop sferic. Dintre moleculele care corespund acestui caz menționăm : CH_4, CCl_4, UF_6 etc.

Expresia energiei de rotație se obține introducînd condiția :

$$I_a = I_b = I_c = I$$

în relația (XXVI, 2 — 3) :

$$E = \frac{1}{2I}(P_a^2 + P_b^2 + P_c^2),$$

care se poate scrie, ţinînd seama de (XXVI, 2 — 1):

$$E = \frac{P^2}{2I}. \qquad \text{(XXVI, 2 — 4)}$$

II. *Cazul* $I_a = 0, I_b = I_c$, *corespunzător moleculei liniare.* Cele două axe principale de inerţie sînt mutual perpendiculare şi totodată perpendiculare pe axa internucleară, iar elipsoidul momentelor constituie un cilindru cu lungime infinită. Avînd în vedere relaţia (XXVI, 2 — 2) se obţine din (XXVI, 2 — 1):

$$P^2 = P_b^2 + P_c^2$$

şi din (XXVI, 2 — 3):

$$\mathrm{E} = \frac{P^2}{2I_b}. \qquad \text{(XXVI, 2 — 5)}$$

Corespund acestui caz molecule ca: CO_2, CS_2, SCO, C_2H_2, HCN, C_2N_2 etc.

III. *Giroscopul simetric* este *caracterizat prin existenţa a două momente de inerţie egale şi diferite de al treilea moment,* fiind posibile următoarele două situaţii:

— giroscop alungit (prolat): $I_a < I_b = I_c$. Un asemenea rotator este similar unui titirez, căruia îi corespund moleculele: CH_3Cl, CH_3CN etc. Expresia energiei se obţine din (XXVI, 2 — 3) adunînd şi scăzînd $P_a^2/2\,I_b$:

$$E = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2 + P_c^2}{2I_b} + \frac{P_a^2}{2I_b} - \frac{P_a^2}{2I_b} = \frac{P^2}{2I_b} + \frac{P_a^2}{2}\left[\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b}\right]; \qquad \text{(XXVI, 2—6)}$$

— giroscop turtit (oblat): $I_a = I_b < I_c$. Rotatorul corespunzător este similar unui disc iar dintre moleculele din această categorie menţionăm: C_6H_6, BF_3 etc. Expresia energiei este dată tot de relaţia (XXVI, 2 — 6), indicele *a* fiind înlocuit cu *c*.

În ambele posibilităţi de realizare a giroscopului simetric elipsoidul momentelor este un elipsoid de revoluţie. Moleculele care au o singură axă principală de simetrie de ordinul trei sau superioară constituie un giroscop simetric a cărui axă coincide cu cea de simetrie.

IV. *Giroscopul asimetric* este *caracterizat prin existenţa a trei momente principale de inerţie inegale,* astfel încît elipsoidul momentelor are trei axe diferite între ele; moleculele care nu au cel puţin o axă de simetrie de ordinul trei sau de ordin superior constituie rotatori de tipul giroscopului asimetric şi reprezintă cazurile cele mai frecvent întîlnite.

Utilizînd constantele de rotaţie corespunzătoare (relaţia (XXV, 2 — 3)), asimetria giroscopului se caracterizează cu ajutorul raportului:

$$X = \frac{2B - A - C}{A - C},$$

care la giroscopul prolat ($B = C$) ia valoarea -1, la cel oblat 1, la cel cu asimetria maximă $\left(\text{corespunzător cazului } B = \frac{A+C}{2}\right)$, $X=0$. O altă mărime importantă pentru a caracteriza giroscopul este și raportul:

$$X = \frac{A - C}{A},$$

a cărei valoare variază între 0 (giroscop sferic) și 1 (molecule liniare).

Momentele de inerție ale unei molecule plane satisfac o relație simplă[1])

$$I_c = I_a + I_b,$$

în care I_a și I_b sînt momente de inerție în raport cu axe principale de rotație situate în planul moleculei, iar I_c este momentul de inerție în raport cu axa principală perpendiculară pe planul moleculei.

3. ROTAȚIA MOLECULELOR POLIATOMICE ÎN CADRUL MECANICII CUANTICE

Analog procedeului expus mai sus, energia de rotație a moleculelor poliatomice se obține utilizînd expresiile cuantice ale momentelor unghiulare și transformînd relațiile stabilite în paragraful anterior.

În cele ce urmează se consideră cazul moleculelor care au momentul unghiular electronic total nul și, în consecință, momentul unghiular total este un moment de rotație pură; se lasă la o parte componenta momentului datorată mișcării de spin a nucleelor. Acest caz corespunde majorității moleculelor stabile din punct de vedere chimic, aflate în starea electronică fundamentală.

Cuantificarea simultană a momentului unghiular total:

$$\boldsymbol{P} = \sqrt{J(J+1)}\,\frac{h}{2\pi}$$

și a proiecției acestuia pe una din axele giroscopului simetric

$$p = K\frac{h}{2\pi},$$

cu condiția evidentă pe care trebuie să o îndeplinească numerele cuantice J și K:

$$-J \leqslant K \leqslant J$$

(deci K putînd avea valorile $J, J-1, J-2, \ldots 1, 0, -1, -2, \ldots -J$), conduce la relația de cuantificare în spațiu a unghiului ϑ dintre $\boldsymbol{P}$ și p:

$$\cos\vartheta = \frac{p}{\boldsymbol{P}} = \frac{K}{\sqrt{J(J+1)}}. \qquad \text{(XXVI, 3 — 1)}$$

---

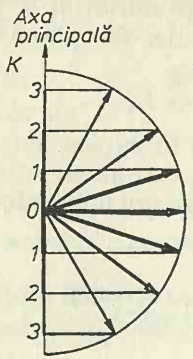
[1]) M. A. Eliașevici, op.cit., p. 651.

BCU Iași / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Unul din rezultatele cuantificării spaţiale este şi faptul că momentul unghiular $\boldsymbol{P}$ nu poate avea direcţia axei de simetrie a giroscopului (fig. XXVI — 2).

Expresia energiei se obţine în cazul I definit în paragraful anterior:

$$E_{\mathrm{I}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \qquad \text{(XXVI, 3 — 2)}$$



XXVI—2.—Proiecţiile momentului $\boldsymbol{P}$ pe axa giroscopului (cazul $J = 3$).

iar în cazul II, acela al moleculei liniare:

$$E_{\mathrm{II}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b} J(J+1). \qquad \text{(XXVI, 3 — 3)}$$

În ambele cazuri sistemul este de $2J+1$ ori degenerat deoarece pentru fiecare valoare J există $2J+1$ subnivele de energie care coincid. Însă pe cînd molecula liniară are numai două grade de libertate de rotaţie şi stările ei sînt caracterizate prin cele 2 numere cuantice J şi K, molecula de tip giroscop sferic are trei grade de libertate de rotaţie şi energia sa de rotaţie este caracterizată prin trei numere cuantice. Cel de-al treilea număr, M are tot $2J+1$ valori, ca şi K, rezultînd dintr-o proiecţie similară a momentului unghiular pe o altă axă. Deci gradul de degenerare este în acest caz $(2J+1)^2$. Un prim rezultat al acestui fapt îl constituie expresia numărului de molecule care populează un nivel cuantic caracterizat prin numărul J. În cazul moleculelor liniare această expresie este:

$$N_J = (2J+1)\, N_1 e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}},$$

iar în cazul moleculelor de tip giroscop sferic este:

$$N_J = (2J+1)^2\, N_1 e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}},$$

semnificaţia termenilor fiind aceeaşi cu cea din rel. (XXV, 3 — 6).

Datorită simetriei lor înalte, moleculele de tip giroscop sferic nu au moment de dipol, astfel încît ele nu absorb şi nu emit în regiunea microundelor; din acelaşi motiv ele nu au spectru Raman de rotaţie pură.

BCU IAŞI / COLECŢIA UNIVERSITY LIBRARY

În cazul moleculelor de tipul giroscopului simetric degenerarea în raport cu J este ridicată, la fiecare valoare J corespunzînd $2J + 1$ nivele diferite de energie. În cazul giroscopului prolat, expresia energiei (la care se ajunge din (XXVI, 2—6) prin înlocuirea corespunzătoare a momentelor unghiulare) este:

$$E_{III\,p} = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I_b} + K^2\left[\frac{1}{I_a} + \frac{1}{I_b}\right]\frac{h^2}{8\pi^2}, \quad \text{(XXVI, 3—4)}$$

iar în cazul celui oblat:

$$E_{III\,o} = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I_b} + K^2\left[\frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_b}\right]\frac{h^2}{8\pi^2}. \quad \text{(XXVI, 3 — 5)}$$

Pentru moleculele poliatomice se definesc constantele de rotație A, B și C corespunzător momentelor de inerție I_A, I_B și respectiv I_C. Deoarece conform convenției făcute anterior $I_A < I_B < I_C$, rezultă că $A > B > C$. Termenii spectrali de rotație (în sec^{-1}) în cazurile I și II au expresia:

$$\frac{E}{h} = J(J+1)\,B, \quad \text{(XXVI, 3 — 6)}$$

în care, pentru cazul I și respectiv cazul II, constanta B are expresia:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}, \qquad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b},$$

iar în cazul III le revin expresiile:

$$\frac{E_{III\,p}}{h} = J(J+1)B + K^2(A - B), \quad \text{(XXVI, 3—7)}$$

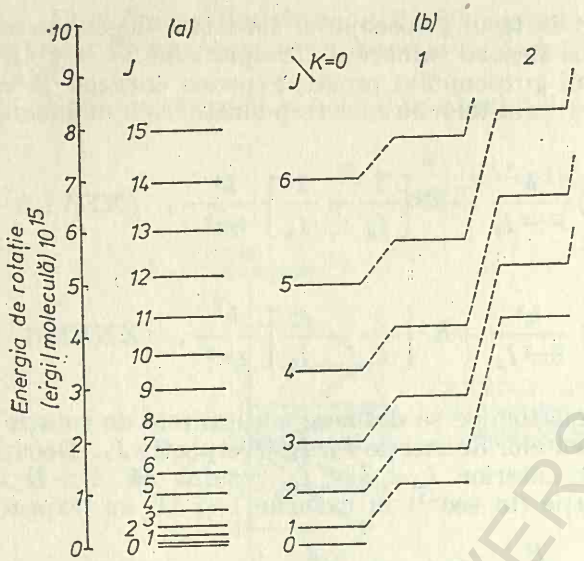
$$\frac{E_{III\,o}}{h} = J(J+1)\,B + K^2(C - B). \quad \text{(XXVI, 3 — 8)}$$

Termenii spectrali definiți prin (XXVI, 3 — 6) conduc la o reprezentare grafică asemănătoare cazului moleculei biatomice.

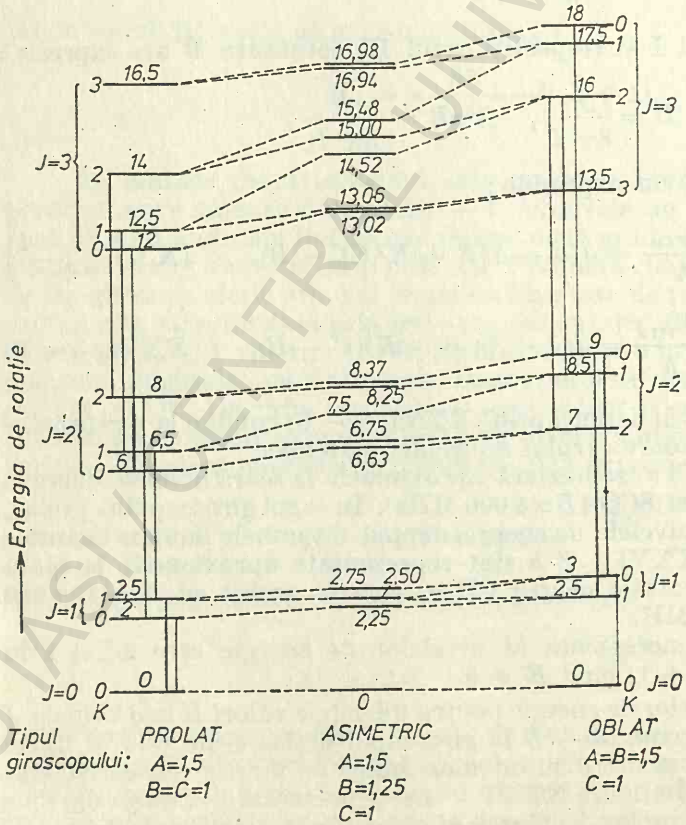
Figura XXVI—3 *a*. reprezintă aproximativ la scară nivelele energiei de rotație ale moleculei SCO ($B \simeq 5\,000$ MHz). În cazul giroscopului prolat, ca și al celui oblat, nivelele de energie depind de ambele numere cuantice J și K. În figura XXVI — 3 *b* sînt reprezentate aproximativ la scară nivelele energiei de rotație pentru CH_3F, rotator prolat cu $A \simeq 150\,000$ MHz și $B \simeq 25\,000$ MHz.

Gradul de degenerescență al nivelelor de energie este $2J + 1$ în cazul $K = 0$ și $2(2J + 1)$ cînd $K \neq 0$.

Separarea nivelelor de energie pentru diferitele valori K la o valoare J dată depinde de diferența $A - B$ la giroscopul prolat și de $C - B$ la cel oblat, fiind cu atît mai mare cu cît momentele de inerție respective sînt mai diferite între ele. În figura XXVI — 4 este prezentată variația energiei în cazul giroscoapelor prolat, asimetric și oblat. Dacă momentele de inerție



XXVI—3. — Nivele ale energiei de rotație. *a*) moleculă liniară ; *b*) giroscop prolat.



XXVI—4. — Nivele ale energiei de rotație ale giroscoapelor prolat, asimetric și oblat.

BCU IAȘI / CENTRE UNIVERSITY LIBRARY

ale moleculei sînt mult diferite între ele, nivelele de energie nu se mai grupează atît de evident după valorile J ca în cazul reprezentat în figura XXVI — 4, ci are loc o întrepătrundere a nivelelor.

Spectrul Raman de rotație [1]) prezintă un fenomen interesant de alternare a intensității liniilor datorată suprapunerii unei serii de linii, a căror poziție în spectru corespunde diferențelor de energie $\Delta E = 6B$, $10B$, $14B$, ... cu altă serie de linii corespunzător diferențelor de energie $\Delta E = 4B$, $6B$, $8B$, $10B$, $12B$, ...

Prezintă spectru de rotație pură numai moleculele polare de tip giroscop simetric, în schimb prezintă spectru Raman toate moleculele de tip giroscop simetric.

În cazul moleculelor de tip giroscop simetric distorsiunea centrifugală depinde de ambele numere cuantice J și K, ceea ce implică introducerea a trei constante de distorsiune D_J, D_K și D_{JK}, foarte mici față de valorile constantelor de rotație A, B și C. Notînd cu E^0_{JK} expresia energiei dată de relațiile (XXVI, 3 — 4) și (XXVI, 3 — 5), o expresie mai completă a energiei este:

$$E_{JK} = E^0_{JK} - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4.$$

Influența acestor constante de distorsiune centrifugală asupra spectrului de rotație a putut fi pusă în evidență experimental în cazul tranzițiilor între nivele înalte de rotație.

Moleculele asimilabile cu giroscopul asimetric necesită o discuție mai amplă a cuantificării energiei de rotație. În cele ce urmează se vor discuta numai unele rezultate, observînd că și în acest caz degenerarea nivelelor de rotație este ridicată, astfel că la fiecare valoare J corespund $2J+1$ nivele diferite de energie.

Tabloul XXVI — 1 cuprinde termenii spectrali de rotație pentru cazurile $J=0$, 1 și 2, valoarea numărului cuantic K fiind notată ca indice: J_K.

TABLOUL XXVI — 1

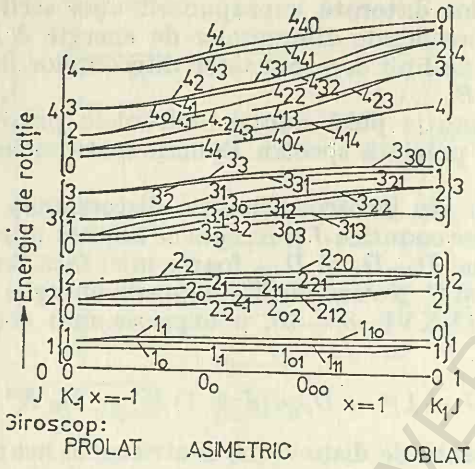
Termeni spectrali de rotație ai giroscopului asimetric rigid

J_K	E/h
0_0	0
1_{-1}	$B + C$
1_0	$A + C$
1_{+1}	$A + B$
2_{-2}	$2A + 2B + 2C - 2\,[(B-C)^2 + (A-C)(A-B)]^{1/2}$
2_{-1}	$A + B + 4C$
2_0	$A + 4B + C$
2_1	$4A + B + C$
2_2	$2A + 2B + 2C + 2\,[(B-C)^2 + (A-C)(A-B)]^{1/2}$

Termenul J_{-J} este cel mai mic iar J_J este cel mai mare din cadrul celor care corespund unei valori date pentru J, ceea ce se observă ușor în cazul $J = 1$ ținînd seama de inegalitățile $A > B > C$. Nivelul cel mai

[1]) Vezi Apendice XIV.

coborît de energie (J_{-J}) din cadrul fiecărei serii corespunzătoare unei valori date J se referă la rotaţia în jurul axei principale cu moment de inerţie maxim (I_c), iar nivelul cel mai ridicat J_{+J} corespunde rotaţiei în jurul axei minime (I_a).



XXVI—5. — Nivele ale energiei de rotaţie în cazul unui giroscop asimetric ca funcţie de parametrul x.

În figura XXVI — 5 sînt reprezentate nivele de energie ale unui giroscop asimetric în funcţie de parametrul x. Deoarece cele $2J + 1$ nivele de energie sînt diferite între ele, reprezentarea lor grafică funcţie de x nu prezintă intersecţii. Problema ordonării nivelelor de energie ale giroscopului asimetric se rezolvă ţinînd seama de intervenţia celor trei valori ale numerelor cuantice care definesc aceste nivele (J, K, M) [1]).

4. SPECTRUL DE ROTAŢIE AL MOLECULELOR POLIATOMICE

Interpretarea spectrului de rotaţie al moleculelor poliatomice se face ţinînd seama că numai moleculele polare prezintă absorbţie în domeniul microundelor şi că sînt respectate regulile de selecţie conform cărora variaţia numerelor cuantice de rotaţie în cursul tranziţiilor este unitate (în anumite cazuri şi $\Delta J = 0$ reprezintă tranziţii permise).

De asemenea, se are în vedere că, la modificarea numărului cuantic J prin valori succesive, nivelele de rotaţie prezintă o simetrie opusă în raport cu inversarea coordonatelor tuturor nucleelor şi corespunzător se împart în pozitive şi negative, după cum funcţia de undă totală a moleculei nu îşi schimbă sau îşi schimbă semnul la această operaţie.

În cazul moleculelor liniare, ca şi al moleculelor de tip giroscop simetric, frecvenţa de absorbţie se obţine prin diferenţa a doi termeni (XXVI, 3 — 6):

$$\nu = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1),$$

astfel încît spectrul de microunde este format, ca şi în cazul moleculei biatomice, din linii echidistante în scara de frecvenţe, între care există

[1]) M. A. Eliaşevici, op. cit.

raportul 1 : 2 : 3 corespunzător valorilor $J = 0, 1, 2$. În tabloul XXVI — 2 sînt prezentate unele date privitoare la spectrul de rotație al oxisulfurii de carbon ; se observă, în afara celor arătate mai înainte, o ușoară tendință a liniilor spectrale de a se apropia pe măsură ce J crește, datorită distorsiunii centrifugale care face ca momentul de inerție să crească odată cu numărul cuantic J (relația (XXV, 3 — 3)).

TABLOUL XXVI — 2

Spectrul de rotație al moleculei $^{16}O^{12}C^{32}S$

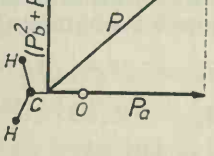
$J \to J+1$	1→2	2→3	3→4	4→5
ν (MHz)	24 325,92	36 488,82	48 651,64	60 814,08
$B = \nu/2(J+1)$	6 081,48	6 081,47	6 081,45	6 081,41

Spre deosebire de variația cu o unitate a numărului cuantic, care constituie regula de selecție a tranziției de rotație pură, regula de selecție a tranziției în spectrul Raman de rotație este $\Delta J = \pm 2$. Rezultatul este evident dacă se ține seama de condiția ca integrantul din expresia momentului de tranziție să fie total simetric. Astfel, coordonata fiind o funcție negativă și cele 2 funcții de undă de rotație pentru J succesiv fiind una pozitivă și cealaltă negativă, produsul celor 3 termeni este pozitiv și condiția este îndeplinită pentru tranziția de rotație pură. În schimb, în cazul împrăștierii Raman, intervenind în integrant derivata polarizabilității în raport cu coordonata, deci o funcție de pătratul coordonatelor, este necesar ca funcțiile de undă pentru rotație să fie ambele pozitive sau negative pentru ca produsul celor 3 termeni să fie pozitiv, de unde variația cu 2 a numărului cuantic. Pot prezenta spectru Raman de rotație toate moleculele poliatomice liniare.

Moleculele care constituie cazul giroscopului simetric prezintă, pentru motive de simetrie, momentul de dipol electric în lungul axei giroscopului, astfel încît absorbția de energie radiantă nu poate fi produsă pe seama rotației în jurul acestei axe ; se ajunge astfel la regula de selecție

$$\Delta K = 0. \qquad \text{(XXVI, 4 — 1)}$$

Momentul de dipol prezintă totuși o componentă perpendiculară pe axa generalizată de rotație (în fig. XXVI — 6 momentul de dipol are direcția $C - O$), astfel încît este posibilă tranziția de rotație, cu aceeași regulă generală de selecție $\Delta J = \pm 1$. Aplicînd cele două reguli de selecție pentru a calcula frecvența liniilor din spectrul de microunde al giroscopului prolat (XXVI, 3 — 3) și oblat (XXVI, 3 — 4) se obțin, în ambele cazuri, relații asemănătoare cu cele obținute în cazul moleculelor liniare.



XXVI—6. — Momentele unghiulare ale unui giroscop prolat (cazul aldehidei formice).

Spectrul moleculelor care reprezintă cazul giroscopului asimetric este bogat în linii, aceste molecule avînd moment de dipol permanent și tranzițiile respectînd regula de selecție mai largă $\Delta J = 0, \pm 1$.

5. REZULTATE

Spectrul de rotaţie al moleculelor poliatomice permite determinarea unor importanţi parametri de structură moleculară. În cele ce urmează se va urmări obţinerea momentului de inerţie al moleculelor.

a. La moleculele liniare şi la cele de tip giroscop sferic, calculul momentului de inerţie se face, ca şi la moleculele biatomice, folosind constanta de rotaţie B (cap. XXV, parag. 4). Momentul de inerţie I_b al unei molecule liniare, care se obţine din date experimentale cu ajutorul relaţiei:

$$I_b = \frac{h}{8\pi^2 B},$$

poate fi calculat folosind expresia:

$$I_b = \sum_i m_i z_i^2 - \frac{1}{M}\left(\sum_i m_i z_i\right)^2, \qquad \text{(XXVI, 5 — 1)}$$

în care $M = \sum_i m_i$ iar z_i reprezintă coordonata nucleului i în lungul axei internucleare Z, originea fiind aleasă arbitrar. Dacă aceasta se află în centrul de masă, termenul secund din (XXVI, 5 — 1) se anulează. Astfel, în cazul CO_2, centrul de masă al moleculei se află în nucleul atomului de carbon iar distanţa C—O este de 1,16 Å. Masa atomului de oxigen fiind $M_0 = 16 \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-24}\,\text{g} = 2{,}68 \cdot 10^{-23}$ g, momentul de inerţie are valoarea $= 2 \cdot 2{,}68 \cdot 10^{-23} \cdot 1{,}16^2 \cdot 10^{-16}\,\text{g}\cdot\text{cm}^2 = 7{,}1 \cdot 10^{-39}\,\text{g}\cdot\text{cm}^2$ şi deci:

$$B = \frac{2{,}80 \cdot 10^{-39}}{7{,}1 \cdot 10^{-39}} = 0{,}394\ \text{cm}^{-1} = 1{,}18 \cdot 10^{10}\text{Hz} = 11\,800\ \text{MHz}.$$

De exemplu, în cazul moleculei SCO se obţine, alegînd nucleul atomului de carbon ca origine:

$$I_b = m_S r_{SC}^2 + m_O r_{CO}^2 - \frac{(m_S r_{SC} - m_O r_{CO})^2}{m_S + m_C + m_O}.$$

Din această unică relaţie nu se pot obţine cele două distanţe internucleare r_{SC} şi r_{CO}. Pentru a le afla se face apel la spectrele de microunde ale moleculelor care au alţi izotopi ai atomilor respectivi, presupunînd că lungimea legăturilor este aceeaşi indiferent de izotopii care formează molecula. În acest fel, avînd două valori I_b, se obţine un sistem de ecuaţii prin rezolvarea căruia se determină cele două distanţe internucleare. Sensibilitatea aparaturii spectrale în domeniul microundelor este suficient de ridicată pentru a se obţine, de cele mai multe ori, rezultatele dorite la utilizarea amestecurilor de molecule izotopice în abundenţa naturală a izotopilor. Astfel, în cazul oxisulfurii de carbon, cele două valori ale momentelor de inerţie obţinute experimental sînt:

$$I_b = 137{,}90 \cdot 10^{-40}\ \text{g}\cdot\text{cm}^2 \text{ pentru } {}^{16}O\,{}^{12}C\,{}^{32}S,$$

$$I_b = 147{,}03 \cdot 10^{-40}\ \text{g}\cdot\text{cm}^2 \text{ pentru } {}^{18}O\,{}^{12}C\,{}^{32}S,$$

ceea ce conduce la valorile:

$$r_{CO} = 1{,}1637\ \text{Å},$$

$$r_{CS} = 1{,}5584\ \text{Å}.$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Asemenea determinări au fost efectuate în cazul a numeroase molecule. Unele rezultate sînt prezentate în tabloul XXVI — 3.

TABLOUL XXVI— 3

Distanțe internucleare în molecule poliatomice liniare[1])

Molecula	Legătura chimică	Distanța internucleară, Å
CO_2	C—O	1,16
CS_2	C—S	1,54
HCN	C—H	1,06
	C—N	1,15
N_2O	N—N	1,12
	N—O	1,19
C_2H_2	C—H	1,06
	C—C	1,20
C_2N_2	C—N	1,16
	C—C	1,38

Valorile momentelor de inerție și ale distanțelor internucleare sînt influențate de amplitudinea vibrației de nul a nucleelor în moleculă; corecția corespunzătoare face ca valorile distanțelor internucleare în molecula OCS să fie corecte pînă la $\pm 0{,}00005$ Å. În alte cazuri, valorile necorectate ale momentelor de inerție conduc la valori ale distanțelor internucleare cu limita de precizie $\pm$ 0,01 A.

La moleculele de tip giroscop simetric problema determinării distanțelor internucleare și a unghiurilor dintre legăturile chimice se pune ca și în cazul moleculelor liniare. Este necesar să fie determinate experimental momente de inerție (ale unor molecule substituite izotopic) în număr egal cu parametrii de structură (lungimi de legătură și unghiuri între legături) care definesc molecula dată. De ex., în cazul PCl_3, cu structura moleculară de piramidă, este necesar să fie determinați doi parametri structurali: distanța internucleară P — Cl și unghiul Cl — P — Cl. Au fost utilizate în acest scop moleculele $^{31}P\ ^{35}Cl_3$ și $^{31}P\ ^{37}Cl_3$, momentele de inerție necorectate conducînd la valorile:

$$r_{P-Cl} = 2{,}044 \text{ Å} \pm 0{,}003 \text{ Å},$$

$$\widehat{ClPCl} = 99^\circ\ 56' \pm 20',$$

în care s-a pus în evidență limita de precizie datorată vibrației reziduale.

La moleculele de tip giroscop asimetric problema determinării parametrilor structurali din datele spectrale de microunde este mai dificilă. Considerînd, spre exemplu, cazul moleculei de aldehidă formică HCHO, care face parte din grupul punctual C_{2v}, sînt de determinat 3 parametri structurali: r_{C-O}, r_{C-H} și $\widehat{HCH}$. Din numeroasele linii observate în spectrul de microunde, două au putut fi interpretate simplu:

$\nu = 72\,838{,}14$ MHz ca fiind datorată tranziției $0_0 \rightarrow 1_{-1}$ și

$\nu = 14\,488{,}74$ MHz care corespunde tranziției $2_{-1} \rightarrow 2_0$.

[1]) M. A. Eliașevici, op.cit., p. 599.

Din tabloul XXVI — 1 rezultă pentru frecvența primei linii valoarea $B + C$ iar pentru cea de a doua $3(B-C)$, de unde constantele de rotație:

$$B = 38\,834 \text{ MHz},$$

$$C = 34\,004 \text{ MHz}.$$

Alte frecvențe din spectru confirmă aceste valori și conduc la a treia constantă de rotație:

$$A = 282\,106 \text{ MHz}.$$

Momentele de inerție necorectate vibrațional sînt:

$$I_a = 2{,}974 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2; \quad I_b = 21{,}600 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2;$$

$$I_c = 24{,}669 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2.$$

Este ușor de verificat că ele respectă relația corespunzătoare pentru o moleculă plană rigidă:

$$I_c - I_a - I_b = 0.$$

cu o diferență de 0,4%.

Această relație arată că numai două momente de inerție sînt liniar independente, de aceea este necesar să se determine momentul de inerție pentru cel puțin o altă moleculă izotopică; S-a utilizat $H^{13}CHO$ în abundență naturală. După corectarea momentelor de inerție pentru nerigiditatea determinată de vibrația nucleelor în moleculă, s-a ajuns la următoarele valori structurale:

$$r_{C-O} = 1{,}21 \pm 0{,}01 \text{ Å}; \quad r_{C-H} = 1{,}12 \pm 0{,}01 \text{ Å},$$

$$\widehat{HCH} = 118 \pm 2°.$$

Studiile efectuate au permis ca, din datele furnizate de spectrometria în infraroșu, să se determine parametrii structurali a numeroase molecule. În tabloul XXVI — 4 sînt trecute valori ale distanțelor internucleare și ale unghiurilor de valență obținute pe această cale.

TABLOUL XXVI — 4

Parametrii structurali ai unor molecule poliatomice

Molecula	B_0, MHz	I_b (10^{-40} g cm^2)	Leg. chim.	Lung (Å)	Unghiul
$^{14}NF_3$	10 680,96	78,55	N—F	1,371	$\widehat{FNF}$ 102°9′
$^{79}BrCF_3$	2 098,12	399,86	C—Br	1,936	$\widehat{HCCl}$ 108°±40′
$^{81}BrCF_3$	2 078,56	403,63	C—F	1,321	$\widehat{ClCCl}$ 112°±40′
H_3CCN	9 198,77	91,20	C—H	1,092	
			C—C	1,460	$\widehat{HCH}$ 109°8′
			C—N	1,158	

★

În încheiere menționăm că pe baza datelor furnizate de spectrometria de microunde se poate determina, prin studiul efectului Stark, momentul de dipol electric al moleculelor. Principiile care stau la baza metodei au fost schițate în § VI,1.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

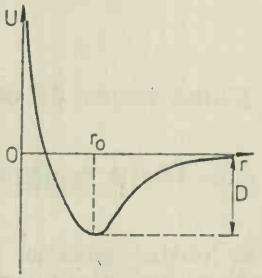
Capitolul XXVII

SPECTRUL DE VIBRAȚIE ȘI ROTAȚIE-VIBRAȚIE AL MOLECULEI BIATOMICE

Situat în infraroșul apropiat, spectrul de rotație-vibrație al moleculelor biatomice a fost amplu studiat atît pentru că oferă informații de mare valoare referitoare la structura moleculară, cît și pentru că prezintă o importanță principală fiind cel mai simplu caz de vibrație moleculară. Spectrele de rotație-vibrație ale moleculelor biatomice au fost primele cazuri cercetate în detaliu și acestei probleme i-a fost consacrată o literatură considerabil de vastă [1]).

1. VIBRAȚIA ARMONICĂ A MOLECULEI BIATOMICE STUDIATĂ ÎN CADRUL MECANICII CLASICE

În general, vibrația în molecula biatomică constă din variația periodică a distanței internucleare, care nu modifică energia electronică a moleculei astfel că aceasta poate fi aproximată printr-un sistem de mase punctuale a căror poziție relativă este fixată de un cîmp de forțe intramolecular. Reprezentarea grafică a variației energiei potențiale în funcție de distanța internucleară în molecula biatomică este o curbă cu un minim ce corespunde distanței de echilibru, poziția de maximă stabilitate a moleculei. Energia electronică a moleculei biatomice exprimată în funcție de distanța internucleară, constituie termenul de energie potențială în mișcarea reciprocă a nucleelor și reprezentări cum sînt cele din figura XXVII—1 au fost analizate în primul volum [2]).



XXVII—1.— Variația energiei potențiale a moleculei biatomice în funcție de distanță.

Fie $U(r)$ funcția energiei potențiale a moleculei; să considerăm o modificare relativ mică a

[1]) A se vedea de ex.: G. Herzberg, op.cit., vol. 1; M.A. Eliașevici, op. cit., cap. 20; M. V. Volkenstein, op. cit., cap. 9.

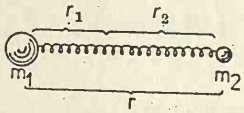
[2]) Vol. I, 1, p. 377, fig. XXII—2 și p. 430, fig. XXIII—4.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

distanței internucleare și să dezvoltăm în serie funcția $U(r)$ în jurul acestui punct:

$$U(r) = U(r_0) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0}(r - r_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0}(r - r_0)^2 + \dots \qquad \text{(XXVII, 1 — 1)}$$

Condiția, evidentă din figura XXVII—1, ca $U(r_0)$ să reprezinte un minim al funcției $U(r)$, conduce la relația:



XXVII — 2. — Modelul moleculei biatomice ca oscilator.

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0.$$

Limitînd dezvoltarea în (XXVII, 1—1) la al treilea termen și notînd:

$$U(r) - U(r_0) = U(r - r_0)$$

și

$$\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} = k,$$

se obține:

$$U(r - r_0) = k\frac{(r - r_0)^2}{2}. \qquad \text{(XXVII, 1—2)}$$

Expresia forței derivată de la potențialul (XXVII, 1—2) este:

$$F = -\frac{dU(r - r_0)}{dr} = -k(r - r_0),$$

care în modelul moleculei biatomice (fig. XXVII — 2) conduce la două relații corespunzînd celor doi atomi [1]) ai moleculei:

$$m_1\ddot{r}_1 = -k(r - r_0),$$

$$m_2\ddot{r}_2 = -k(r - r_0).$$

Ținînd seama de condiția

$$m_1r_1 = m_2r_2$$

și de relația evidentă:

$$r_1 + r_2 = r,$$

se obține ecuația diferențială:

$$\frac{d^2r}{dt^2} = \frac{d^2(r - r_0)}{dt^2} = -k\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)(r - r_0) = -\frac{k}{\mu}(r - r_0). \qquad \text{(XXVII, 1 — 3)}$$

[1]) În mod curent, descriindu-se mișcarea de vibrație se utilizează termenul mișcarea atomilor în moleculă (M. A. Eliașevici, op. cit., p. 685).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceasta este ecuația oscilatorului armonic în care μ reprezintă masa redusă a moleculei. În acest fel, problema vibrației moleculei biatomice se reduce, în prima aproximație, la cunoscuta problemă a oscilatorului armonic. Soluția ecuației diferențiale este

$$r = A \sin(\omega t + \varphi),$$

cu amplitudinea A, faza inițială φ și pulsația:

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T} = \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

în care ν reprezintă frecvența oscilației armonice și T perioada de oscilație. Expresia frecvenței de vibrație:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{(XXVII, 1—4)}$$

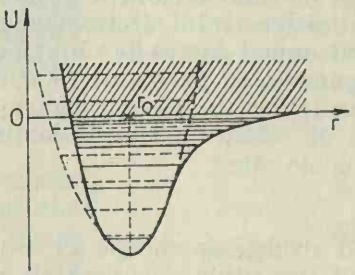
indică dependența acesteia de constanta de forță, caracteristică forțelor cvasielastice care apar în moleculă în urma modificării distanței interatomice. Frecvența vibrației armonice nu depinde de amplitudine.

Energia oscilatorului armonic rămîne constantă în cursul vibrațiilor:

$$E = T + U = \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{1}{2}kr^2 =$$

$$= \frac{1}{2}kA^2[\sin^2(\omega t + \varphi) + \cos^2(\omega t + \varphi)] = \frac{1}{2}kA^2.$$

Acest rezultat este ilustrat în figura XXVII — 3.



XXVII—3. — Reprezentarea energiei potențiale și a nivelelor de energie ale oscilatorului armonic (----) și ale moleculei biatomice (—).

2. VIBRAȚIA ARMONICĂ A MOLECULEI BIATOMICE STUDIATĂ ÎN CADRUL MECANICII CUANTICE

Reducerea problemei vibrației armonice a moleculei biatomice la cazul oscilatorului armonic permite imediat trecerea la soluția cuantică. Rezolvarea ecuației undelor în cazul oscilatorului armonic [1]) conduce la expresia energiei:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad \text{(XXVII, 2—1)}$$

[1]) Vol. I, 1, p. 295—298.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care n este numărul cuantic de vibraţie, iar ν frecvenţa vibraţiei; funcţiile de undă normalizate sînt date de expresia:

$$\psi(\xi) = \left(\frac{\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}}{2^n n!}\right)^{\frac{1}{2}} H_n(\xi)\, e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \qquad \text{(XXVII, 2—2)}$$

în care $\beta = \frac{2\pi}{h}\sqrt{\mu k}, \xi = \sqrt{\beta} z$, iar z este coordonata de oscilaţie.

Expresia energiei (XXVII, 2 — 1) conţine un termen constant $\frac{1}{2} h\nu$ în plus faţă de formula utilizată de Planck pentru cuantificare:

$$E = nh\nu. \qquad \text{(XXVII, 2 — 3)}$$

Acest termen constituie energia de vibraţie de ordinul zero (energia de nul) a moleculei biatomice şi reprezintă o corecţie importantă în ordonarea nivelelor de energie $\left(\text{de ex. la molecula de hidrogen în starea electronică fundamentală } \nu = 4\,405{,}3 \text{ cm}^{-1}\text{, astfel încît energia de nul este aproximativ } \frac{1}{4} \text{ eV}\right)$.

3. SPECTRUL DE VIBRAŢIE AL MOLECULEI BIATOMICE

Spectrul de rotaţie-vibraţie al moleculelor apare în domeniul infraroşu apropiat al spectrului electromagnetic; în cele ce urmează se va analiza la început numai partea de vibraţie a spectrului moleculelor biatomice şi apoi compunerea cu partea de rotaţie. Se va utiliza notaţia v pentru numărul cuantic de vibraţie şi j pentru cel de rotaţie.

Regula de selecţie a tranziţiilor între nivelele de energie ale unui oscilator armonic este:

$$\Delta v = \pm 1. \qquad \text{(XXVII, 3—1)}$$

Reprezentînd nivelele de energie ale oscilatorului armonic (fig. XVII—4) şi considerînd tranziţiile conforme cu regula de selecţie (XXVII, 3—1), spectrul de vibraţie ar trebui să fie format dintr-o linie unică, corespunzătoare frecvenţei fundamentale, fiind interzise armonicele (care ar corespunde la frecvenţe 2ν, 3ν, 4ν, ...).

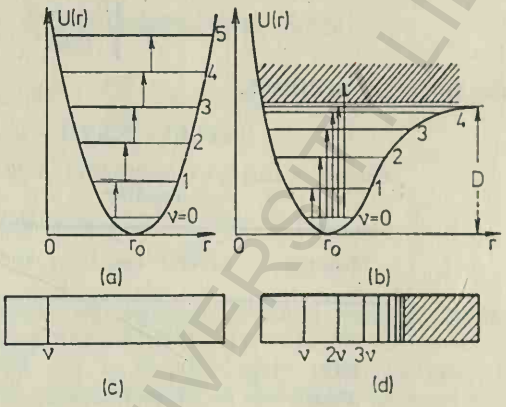
Aplicînd postulatul lui Bohr:

$$E_{v+1} - E_v = h\nu,$$

şi utilizînd fie relaţia (XXVII, 2 — 1), fie (XXVII, 2 — 3), se ajunge la rezultatul important că frecvenţa obţinută prin tranziţia între nivele vecine este egală cu frecvenţa clasică de vibraţie. Se dovedeşte astfel corespondenţa între rezultatele tratării cuantice şi ale celei clasice, aceasta din urmă indicînd că oscilatorul armonic emite şi absoarbe energie radiantă de frecvenţă egală cu frecvenţa sa proprie.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultatele experimentale arată însă că partea de vibrație a spectrului moleculei biatomice este mai bogată în linii, a căror frecvență (tabloul XXVII — 1) nu corespunde pe deplin unor armonice ale tranziției fundamentale, avînd loc o convergență a liniilor. Aceste rezultate justifică



XXVII—4. — Nivele de energie ale oscilatorului armonic (*a*), energia potențială și tranziții între nivele de energie (*b*), spectrul oscilatorului armonic (*c*) și anarmonic (*d*).

revizuirea presupunerii că molecula biatomică se comportă în vibrație ca un oscilator armonic. De asemenea, examinînd curba energiei potențiale (fig. XVII — 4) se observă că aceasta admite, la convergența nivelelor, o limită a dispunerii discrete a acestora, limită ce corespunde energiei de disociere D a moleculei. Este astfel justificată stabilirea unei expresii a energiei potențiale în ipoteza că molecula biatomică se comportă ca un oscilator anarmonic. O astfel de expresie, frecvent utilizată, este cea dată de Morse :

$$U(r) = D[1 - e^{-a(r-r_0)}]^2, \quad \text{(XXVII, 3—2)}$$

în care a este o constantă moleculară. Relația lui Morse corespunde unor caracteristici ale curbei potențiale din figura XXVII — 4*b*, astfel $\lim_{r\to\infty} U = D$; la diferențe $r - r_0$ mici se dezvoltă exponențiala și se obține :

TABLOUL XXVII — 1

Benzi de vibrație din spectrul în infraroșu al acidului clorhidric (cm^{-1})

v	ν	$\Delta\nu$	$\Delta^2\nu$
0	(0)		
		2885,9	
1	2885,9		103,8
		2782,1	
2	5668,0		103,1
		2679,0	
3	8347,0		103,3
		2575,7	
4	10922,7		

$$U(r) \simeq D[1 - 1 + a(r - r_0)]^2 = Da^2(r - r_0)^2, \quad \text{(XXVII, 3—3)}$$

relație care arată că în jurul punctului de echilibru r_0 funcția $U(r)$ reprezintă o parabolă, ca și la oscilatorul armonic, iar variația funcției este corespunzătoare celei din fig. XXVII — 4*b*.

Din corespondența relației (XXVII, 3 — 3) cu cea a oscilatorului armonic, rezultă relația :

$$k = 2Da^2, \quad \text{(XXVII, 3—4)}$$

cuprinzînd constantele moleculare k şi D. Din tabloul XXVII — 2 rezultă că valorile D şi k nu sînt strict proporţionale, ceea ce se explică prin dependenţa mărimii a de structura electronică. Înlocuind în (XXVII, 3 — 4) constanta k din relaţia (XXVII, 1 — 4), se obţine :

$$a = 2\pi\nu\sqrt{\frac{\mu}{2D}},$$

care este frecvent utilizată.

TABLOUL XXVII — 2

Energia de disociere şi constanta de forţă a hidracizilor halogenilor

Molecula	D, kcal · mol^{-1}	$k \cdot 10^{-5}$, dine. cm^{-1}
HF	145	8,65
HCl	102,1	4,74
HBr	87,4	3,78
HI	71,6	2,89

Expresia energiei de vibraţie a oscilatorului anarmonic se stabileşte utilizînd relaţia lui Morse ca funcţie de energie potenţială; această expresie este :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu - \frac{h^2\nu^2}{4D}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2. \quad \text{(XXVII, 3—6)}$$

Utilizînd relaţia (XXVII, 3 — 6), ţinînd seama că în cazul oscilatorului anarmonic nu mai acţionează o regulă de selecţie care să limiteze tranziţiile şi că acestea au loc de la $v = 0$ la toate celelalte nivele de energie, se obţine frecvenţa ν^* a cuantei absorbite :

$$\nu^* = \nu - \frac{h\nu^2}{2D}(v + 1). \quad \text{(XXVII, 3—7)}$$

Să analizăm modul în care relaţia de mai sus redă poziţia liniilor din spectrul de vibraţie al moleculei biatomice. În tranziţia $v = 0 \rightarrow v = 1$, din care rezultă linia fundamentală, se obţine :

$$\nu_0^* = \nu\left(1 - \frac{2h\nu}{4D}\right).$$

În tranziţia care conduce la prima armonică se obţine :

$$\nu_1^* = \frac{1}{h}(E_{v+2} - E_v) = 2\nu - \frac{h\nu^2}{2D}(2v + 3),$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

care la $v = 0$ devine:

$$\nu^* = 2\nu\left(1 - \frac{3h\nu}{4D}\right) = 2\nu_0^* - \frac{2h\nu^2}{2D}.$$

În tranziția care conduce la a doua armonică se obține:

$$\nu_2^* = 3\nu - \frac{h\nu^2}{2D}(3v + 6),$$

care la $v = 0$ devine:

$$\nu_2^* = 3\nu_0^* - \frac{6h\nu^2}{2D}.$$

Se observă că armonicele nu reprezintă strict dublul, triplul etc. frecvenței fundamentale, din ele scăzîndu-se un termen din ce în ce mai important. În figura XXVII — 4 *c*, *d* se prezintă spectrul oscilatorului armonic și al celui anarmonic, punîndu-se în evidență, în ultimul caz, convergența liniilor, iar datele experimentale cuprinse în tabloul XXVII — 1 confirmă aceste prevederi ale teoriei. De asemenea, diferențele:

$$\Delta\nu_1 = \nu_1^* - \nu_0^* = \nu\left(1 - \frac{4h\nu}{4D}\right),$$

$$\Delta\nu_2 = \nu_2^* - \nu_1^* = \nu\left(1 - \frac{6h\nu}{4D}\right),$$

$$\Delta\nu_3 = \nu_3^* - \nu_2^* = \nu\left(1 - \frac{8h\nu}{4D}\right),$$

scad pe măsură ce v crește iar din diferențele de ordinul doi:

$$\Delta^2\nu = |\Delta\nu_3 - \Delta\nu_2| \simeq |\Delta\nu_2 - \Delta\nu_1| = \frac{h\nu^2}{2D} \quad \text{(XXVII, 3—7')}$$

se poate determina energia de disociere a moleculei.

Moleculele biatomice heteronucleare (aparținînd grupului punctual $C_{\infty v}$) prezintă spectru de vibrație deoarece au moment de dipol permanent. Teoria electromagnetică a luminii arată că intensitatea radiației absorbite este cu atît mai mare cu cît oscilația produce deplasarea unor sarcini mai mari. Considerînd funcția momentului de dipol cu distanța internucleară, să o dezvoltăm în jurul distanței de echilibru $r = r_0$:

$$\mu(r) = \mu(r_0) + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r=r_0}(r - r_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)_{r=r_0}(r - r_0)^2 + \ldots$$

Pentru a simplifica tratarea, se presupune că oscilatorul este armonic, deci:

$$r = r_0 + x_0 \cos 2\pi \nu t, \qquad \text{(XXVII, 3—8)}$$

astfel încît se obţine următoarea expresie a momentului de dipol:

$$\mu(r) = \mu(r_0) + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r=r_0} x_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)_{r=r_0} x_0^2 \cos^2 2\pi\nu t + \ldots,$$

care se poate transforma cu ajutorul relaţiei:

$$\cos^2 2\pi\nu t = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos 4\pi\nu t,$$

ajungîndu-se în cele din urmă la expresia:

$$\mu(r) = \mu(r_0) + \frac{1}{4}\left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)_{r=r_0} x_0^2 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r=r_0} x_0 \cos 2\pi\nu t +$$

$$+ \frac{1}{4}\left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)_{r=r_0} x_0^2 \cos 2\pi\, 2\nu t + \ldots \qquad \text{(XXVII, 3—9)}$$

Se observă că expresia momentului de dipol cuprinde termeni care sînt funcţie de timp, iar emisia sau absorbţia radiaţiei are loc la frecvenţele de vibraţie indicate de termenii respectivi ν, 2ν etc., adică fundamentala şi armonicele sale.

Deoarece x_0 este mic, relaţia (XXVII, 3 — 8) se poate restrînge la:

$$\mu(r) = \text{const.} + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r=r_0} x_0 \cos 2\pi\nu t.$$

Modificarea momentului de dipol în cursul vibraţiei şi intensitatea liniei de frecvenţă ν din spectru sînt cu atît mai mari, cu cît derivata

$$\mu' = \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r=r_0}$$

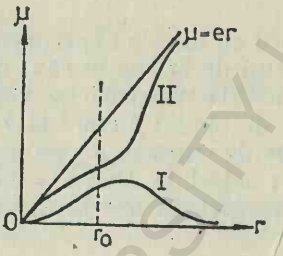
este mai mare. La moleculele biatomice ale elementelor $\mu = 0$, respectiv $\mu' = 0$ şi nu se observă absorbţie sau emisie în spectrul infraroşu. Deoarece în expresia momentului de dipol intervine sarcina efectivă q a atomilor:

$$\mu = qr,$$

derivata $\mu' = q$ reprezintă chiar această sarcină şi deci intensitatea este mai mare la moleculele la care legătura covalentă are un pronunţat caracter ionic (dacă legătura chimică este ionică, $\mu = er$ şi $\mu' = e$). Variaţia

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

funcției $\mu(r)$ (fig. XXVII — 5) la molecule are loc după una sau cealaltă din curbe după cum legătura chimică în moleculă este în principal covalentă (I) sau ionică (II); axa absciselor indicînd $\mu = 0$ la moleculele cu legătură pur covalentă iar dreapta $\mu = er$ descriind cazul pur ionic; da-



XXVII—5.— Variația momentului de dipol cu distanța internucleară (*I* — legătură covalentă, *II* — legătură ionică).

tele din tabloul XXVII — 3 ilustrează dependența derivatei μ' de mărimile care definesc caracterul parțial ionic al legăturii chimice în moleculele hidracizilor halogenilor.

TABLOUL XXVII — 3

Sarcini efective în moleculele hidracizilor

Molecula	μ, D	r_0, Å	μ' (în unități de sarcină *e*)	μ/r_0
HF	1,91	0,93		0,427
HCl	1,04	1,28	0,086	0,184
HBr	0,79	1,42	0,075	0,115
HI	0,38	1,62	0,033	0,049

Un rezultat interesant obținut din relația (XXVII, 3 — 8) privește raportul intensităților liniei fundamentale și armonicelor. Experimental s-a arătat că armonicele sînt considerabil mai puțin intense decît radiația fundamentală. Raportul dintre pătratul amplitudinii primei armonice și al amplitudinii liniei fundamentale reprezintă aproximativ raportul intensităților acestor linii:

$$\frac{I_1}{I_0} \simeq \frac{\left[\frac{1}{4}\left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)_{r=r_0} x_0^2\right]^2}{\left[\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r=r_0} x_0\right]^2} = \frac{1}{16}\frac{\left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)^2_{r=r_0}}{\left(\frac{d\mu}{dr}\right)^2_{r=r_0}} x_0^2,$$

astfel încît $I_1 < I_0$ dată fiind în special prezența termenului x_0. Relații similare dau seama de scăderea intensității armonicelor superioare.

Numeroase rezultate experimentale au dovedit influența pe care o are substituția izotopică asupra spectrului de vibrație. S-a presupus că substituția izotopică nu modifică structura electronică a moleculelor, lăsînd neschimbate legăturile chimice și deci distanța internucleară r_0 și constanta forței de valență k. Din relația (XXVII, 1 — 4) rezultă atunci

că raportul frecvenţelor de vibraţie a două molecule diferind între ele prin substituţie izotopică este:

$$\frac{\nu^{(1)}}{\nu^{(2)}} = \sqrt{\frac{\mu^{(2)}}{\mu^{(1)}}}, \qquad \text{(XXVII, 3—10)}$$

în deplin acord cu datele experimentale. Diferenţa de frecvenţă este, procentual, diferită de la caz la caz; astfel, în cazul moleculelor $^{35}Cl_2$ şi $^{37}Cl_2$ este de 16 cm^{-1} (la valoarea frecvenţei de 560 cm^{-1}), în timp ce la $H^{35}Cl$ şi $H^{37}Cl$ este de numai 2 cm^{-1} la $\tilde{\nu} = 2\,885,9$ cm^{-1}. O deplasare marcată a frecvenţelor de vibraţie se pune în evidenţă la substituţia hidrogenului cu deuteriul; astfel la DCl $\tilde{\nu} = 2\,092$ cm^{-1}. Corespunzător se introduce şi corecţia energiei de nul la disociere.

4. SPECTRUL RAMAN DE VIBRAŢIE AL MOLECULEI BIATOMICE

Numeroase studii au avut ca obiect împrăştierea luminii de către molecule, urmărindu-se diverse aspecte, de ex. factorii de care depinde intensitatea luminii împrăştiate, relaţia între anizotropia polarizabilităţii şi depolarizarea radiaţiei împrăştiate, structura fină a liniei Rayleigh etc.

Smekal a arătat pe cale teoretică (1922), Raman şi independent de el, Landsberg şi Mandelstam au dovedit apoi experimental (1928) că în componenţa spectrală a radiaţiei împrăştiate se găsesc linii cu frecvenţă diferită de cea a radiaţiei incidente. Acest spectru de împrăştiere a luminii constituie spectrul Raman. El îşi are originea în modulaţia amplitudinii radiaţiei luminoase incidente datorită faptului că vibraţiile proprii ale moleculei modifică periodic polarizabilitatea sa (este posibilă modulaţia şi în urma rotaţiei moleculei).

Explicaţia clasică a apariţiei spectrului Raman se bazează pe această modificare periodică a polarizabilităţii moleculei în timpul vibraţiei. Considerînd că polarizabilitatea moleculei este funcţie de distanţa interatomică

$$\alpha = \alpha(r),$$

se descompune în serie $\alpha(r)$ în jurul punctului de echilibru:

$$\alpha(r) = \alpha(r_0) + \left(\frac{d\alpha}{dr}\right)_{r=r_0}(r - r_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\alpha}{dr^2}\right)_{r=r_0}(r - r_0)^2 + \ldots$$

Utilizînd relaţia (XXVII, 3—8), se obţine:

$$\alpha(r) = \alpha(r_0) + \left(\frac{d\alpha}{dr}\right)_{r=r_0} x_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\alpha}{dr^2}\right)_{r=r_0} x_0^2 \cos^2 2\pi\nu t + \ldots,$$

care se transformă (a se vedea (XXVII, 3—9)) în relația:

$$\alpha(r) = \alpha(r_0) + \frac{1}{4}\left(\frac{d^2\alpha}{dr^2}\right)_{r=r_0} x_0^2 + \left(\frac{d\alpha}{dr}\right)_{r=r_0} x_0 \cos 2\pi\nu t + \\ + \frac{1}{4}\left(\frac{d^2\alpha}{dr^2}\right)_{r=r_0} x_0^2 \cos 2\pi\, 2\nu t + \ldots \qquad \text{(XXVII, 4—1)}$$

Fie ν_i frecvența radiației incidente; cîmpul electric alternativ al acestei radiații are expresia:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_i t.$$

Acesta induce în moleculă un dipol al cărui moment p depinde de timp prin intermediul ambilor termeni care intră în expresia sa:

$$p = \alpha E.$$

Utilizînd relația:

$$\cos 2\pi\nu_i t \cos 2\pi\nu t = \frac{1}{2}[\cos 2\pi(\nu_i + \nu)t + \cos 2\pi(\nu_i - \nu)t],$$

se obține expresia momentului de dipol pe care îl induce cîmpul electric al radiației luminoase incidente:

$$p = \left[\alpha(r_0) + \frac{1}{4}\left(\frac{d^2\alpha}{dr^2}\right)_{r=r_0} x_0^2\right] E_0 \cos 2\pi\nu_i t + \\ + \frac{1}{2}\left(\frac{d\alpha}{dr}\right)_{r=r_0} x_0 E_0[\cos 2\pi(\nu_i + \nu)t + \cos 2\pi(\nu_i - \nu)t] + \\ + \frac{1}{8}\left(\frac{d^2\alpha}{dr^2}\right)_{r=r_0} x_0^2 E_0[\cos 2\pi(\nu_i + 2\nu)t + \cos 2\pi(\nu_i - 2\nu)t] + \ldots$$

(XXVII, 4—2)

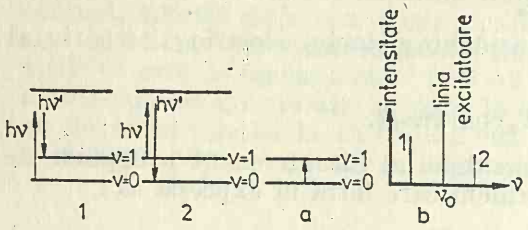
Primul termen corespunde radiației împrăștiate cu aceeași frecvență ν_i ca și radiația incidentă (radiația Rayleigh), următorul indică apariția a două radiații satelit cu frecvențele $\nu_i \pm \nu$ simetrice față de radiația Rayleigh, similar pentru sateliții care corespund primei armonice $\nu_i \pm 2\nu$ etc. Spre deosebire de radiația Rayleigh care este coerentă, radiațiile de împrăștiere sînt necoerente.

Sateliții cu frecvență mai mică se numesc stoksieni iar ceilalți antistoksieni. Conform relației (XXVII, 4—2), partenerii unei perechi de sateliți ar urma să aibă intensități egale, și anume la prima pereche proporțional cu $\left(\frac{d\alpha}{dr}\right)^2_{r=r_0}$, la cea de a doua cu $\left(\frac{d^2\alpha}{dr^2}\right)^2_{r=r_0}$ etc. Datele experimentale infirmă această prevedere a teoriei[1]), sateliții stoksieni fiind mai intenși și raportul intensităților modificîndu-se cu temperatura.

---

[1]) Într-o tratare clasică mai avansată a împrăștierii Raman se găsește că intensitățile celor doi sateliți diferă totuși, dar mult mai puțin decît rezultă din experiență. Astfel, intensitatea satelitului stoksian este proporțională cu $(\nu_i - \nu)^4$ iar a celui antistoksian cu $(\nu_i + \nu)^4$.

Teoria cuantică a spectrului Raman permite explicarea acestor fapte, fenomenul fiind descris ca datorîndu-se tranziţiilor, prin intermediul unui nivel suplimentar, între două nivele de vibraţie (fig. XXVII—6 *1*, *2*). Apare evident că diferenţa între frecvenţa incidentă şi cea împrăştiată este chiar frecvenţa de vibraţie a moleculei (a). Regula de selecţie este



XXVII—6. — Reprezentarea tranziţiilor în spectrul Raman. (1: cazul stoksian ; 2 : cazul antistoksian ; a : nivele de vibraţie ; b : spectrul Raman.

şi în acest caz $\Delta v = \pm 1$. Conservarea energiei în procesul de împrăştiere Raman în care s-a emis prima linie stoksiană (b1), molecula găsindu-se iniţial pe nivelul vibraţional de nul, conduce la relaţia

$$h\nu + E_{v=0} = h\nu' + E_{v=1},$$

astfel încît frecvenţa din spectrul Raman, care este definită ca diferenţă între frecvenţa cuantei incidente şi a celei împrăştiată este frecvenţa de vibraţie :

$$\Delta\nu = \nu - \nu' = \frac{1}{h}(E_{v=0} - E_{v=1}) = \nu_{vibr.}$$

Considerînd şi procesul de împrăştiere Raman în care nivelul iniţial de energie corespunde la $v = 1$ şi cel final are $v = 0$, rezultă linia antistoksiană (b2). Se calculează raportul între numărul de molecule caracterizate prin $v = 1$ la cel caracterizat prin $v = 0$ aplicînd relaţia lui Boltzmann :

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \frac{e^{-\left(1+\frac{1}{2}\right)\frac{h\nu}{kT}}}{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}.$$

Deoarece intensitatea liniei Raman este proporţională cu numărul de molecule capabile să efectueze tranziţia corespunzătoare, rezultă că raportul dintre intensitatea liniei antistoksiene şi a celei stoksiene este dat de raportul de mai sus :

$$\frac{I_{antist.}}{I_{st.}} = \frac{e^{-\frac{3h\nu}{2kT}}}{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

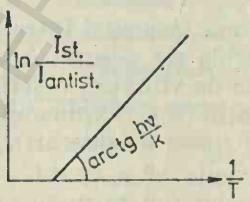
Corectînd cu puterea a 4-a a raportului frecvențelor liniilor emise în procesul de împrăștiere a cuantelor de lumină incidentă, se obține relația :

$$\frac{I_{\text{antist.}}}{I_{\text{st.}}} = \frac{(\nu_i + \nu)^4}{(\nu_i - \nu)^4} e^{-\frac{h\nu}{kT}},$$

care logaritmată indică o diferență liniară de reciproca temperaturii (fig. XXVII—7) :

$$\ln \frac{I_{\text{st.}}}{I_{\text{antist.}}} = \ln \left(\frac{(\nu_i - \nu)}{(\nu_i + \nu)} \right)^4 + \frac{h\nu}{kT}. \qquad \text{(XXVII, 4—3)}$$

Relația (XXVII, 4—3) a fost bine verificată prin numeroase determinări experimentale.



XXVII—7. — Dependența cu temperatura a raportului dintre intensitățile liniilor Raman de vibrație.

Pentru a compara factorii care condiționează și influențează spectrul în infraroșu și spectrul Raman, vom considera mărimile trecute în tabloul XXVII—4, în care α_1 și α_2 reprezintă polarizabilitățile moleculei în lungul liniei internucleare și perpendicular pe ea. (Ultimii doi factori se referă la paragraful următor).

TABLOUL XXVII — 4

Comparația factorilor care condiționează spectrul în infraroșu și spectrul Raman

Factorul	Spectrul în infraroșu	Spectrul Raman
Simetria moleculei face să fie active	molecule biatomice polare	toate moleculele biatomice
Intensitatea liniei fundamentale este proporțională cu	$\left(\frac{d\mu}{dr}\right)^2_{r=r_0} x_0^2$	$\left(\frac{d\alpha}{dr}\right)_{r=r_0} x_0^2$
Intensitatea primei armonice este proporțională cu	$\left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)^2_{r=r_0} x_0^4$	$\left(\frac{d^2\alpha}{dr^2}\right)_{r=r_0} x_0^4$
Banda de rotație-vibrație este descrisă de	$\nu_{\text{vibr.}} \pm \nu_{\text{rot.}}$	$\nu_{\text{vibr.}} \pm 2\,\nu_{\text{rot.}}$
Intensitatea liniilor de rotație este proporțională cu	μ^2	$(\alpha_1 - \alpha_2)^2$

BCU "BABEȘ-BOLYAI" UNIVERSITY LIBRARY

5. SPECTRUL DE ROTAȚIE-VIBRAȚIE AL MOLECULEI BIATOMICE

Energia tranziției între nivelele de vibrație ale moleculei depășește în ordin de mărime energia care intervine la tranziția între nivelele de rotație, astfel încît fiecare tranziție de vibrație este însoțită de o multitudine de tranziții de rotație. Acest fapt conduce la așa-numitul complement de rotație care se evidențiază în caracterul de bandă observat în spectrul de absorbție din domeniul infraroșu apropiat (fig. XXVII—8). În prima aproximație se consideră că cele două forme de energie se însumează fără interacțiune, astfel încît expresia energiei moleculei este:

$$E_{v,j} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu + \frac{h^2}{8\pi^2 I}j(j+1) \qquad \text{(XXVII, 5—1)}$$

În urma tranziției între două nivele de energie (v', j') și (v'', j'') respectînd regula de selecție $\Delta v = 1$, $\Delta j = \pm 1$, se obțin, la o tranziție între două nivele de vibrație, o serie de linii datorate atît absorbției cît și emisiei în rotație (fapt explicabil prin diferența considerabilă între energiile celor două tipuri de mișcări).

Frecvența ν^* a cuantei de energie radiantă absorbită se obține din diferența celor doi termeni spectrali:

$$\nu^* = \frac{E_{v',j'}}{h} - \frac{E_{v'',j''}}{h} = \nu + \frac{h}{8\pi^2 I}[j'(j'+1) - j''(j''+1)], \quad \text{(XXVII, 5—2)}$$

care la înlocuirea lui j' cu valoarea $j'' + 1$ conduce la

$$\nu^* = \nu + 2\frac{h}{8\pi^2 I}(j''+1), \qquad (j'' = 0, 1, 2, \ldots),$$

iar la înlocuirea lui j' cu valoarea $j'' - 1$ conduce la

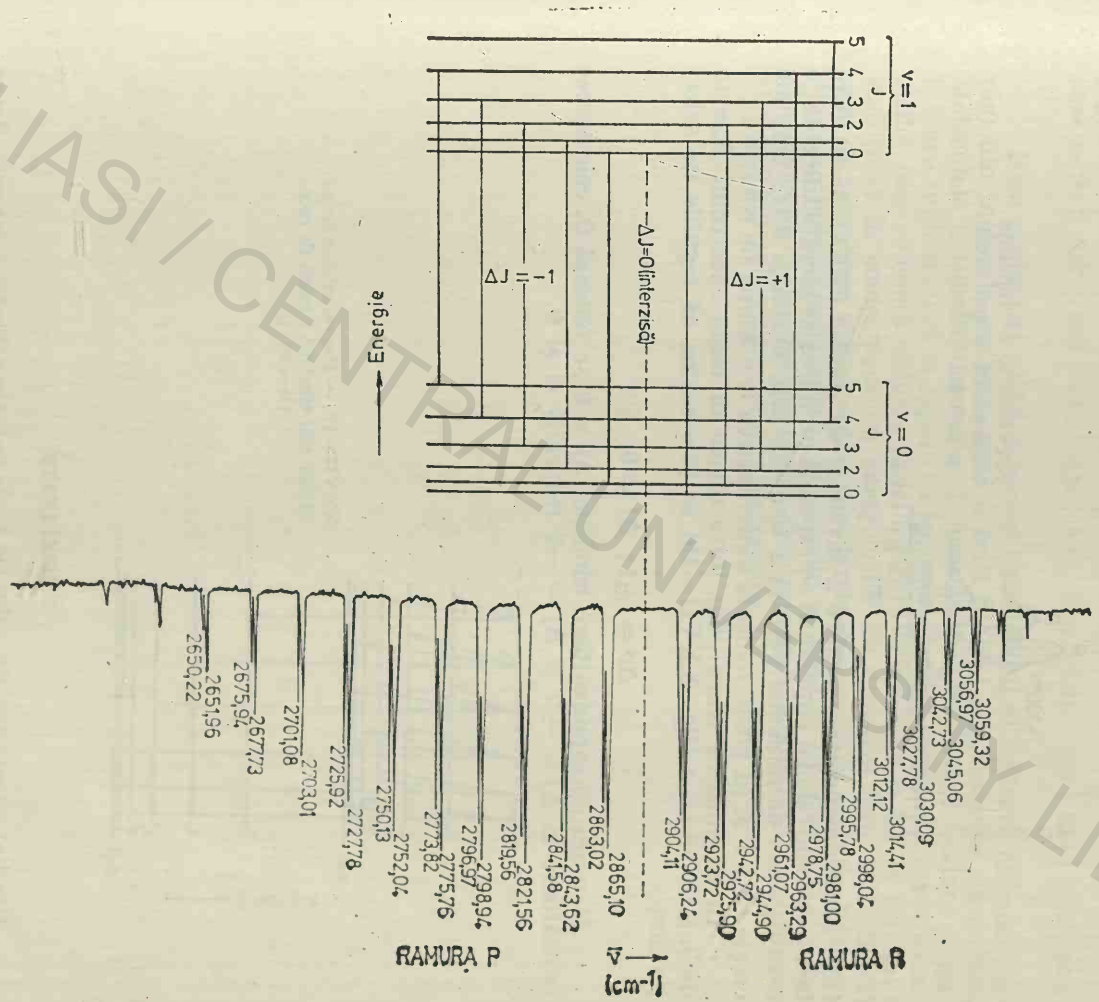
$$\nu^* = \nu - 2\frac{h}{8\pi^2 I}j'' \qquad (j'' = 1, 2, 3, \ldots).$$

Se obțin astfel formulele spectrale care dau frecvențele liniilor complementului de rotație constituit din două ramuri, pozitivă (R) și negativă (P) și care se pot scrie sub forma:

$$\left.\begin{aligned} \nu_R^* &= \nu + 2B(j+1) && (j = 0, 1, 2, \ldots) \\ \nu_P^* &= \nu - 2Bj && (j = 1, 2, 3, \ldots) \end{aligned}\right\}. \quad \text{(XXVII, 5—3)}$$

Rezultă că diferența între două linii succesive din fiecare ramură este $2B$, ca și în spectrul de rotație. Se observă totodată că relațiile (XXVII, 5—3) dau seama de intervalul $4B$ din centrul spectrului.

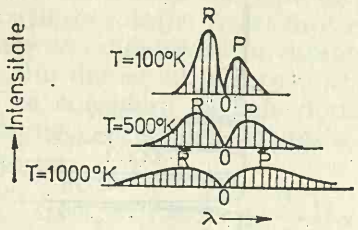
BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



XXVII—8. — Structura de rotație a benzii fundamentale de vibrație a acidului clorhidric.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Un rezultat important în spectroscopia moleculară îl constituie modificarea spectrului de rotaţie-vibraţie sub influenţa temperaturii. S-a dovedit experimental că la ridicarea temperaturii conturul celor două ramuri se modifică, banda se lărgeşte şi separarea dintre maximele celor două ramuri se măreşte (fig. XXVII—9). Rezultatul se explică prin influenţa tempera-



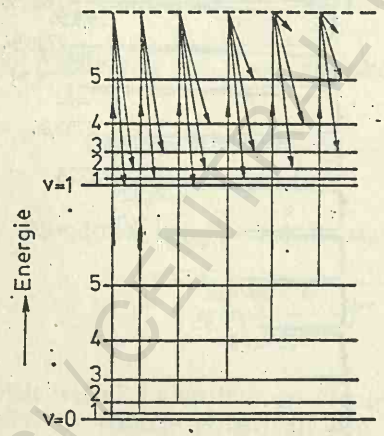
XXVII — 9. — Influenţa temperaturii asupra benzii de rotaţie-vibraţie.

turii asupra populaţiei termice a nivelelor de rotaţie (XXV, 3—6) care face ca nivelul cel mai populat să corespundă unui număr cuantic de rotaţie care depinde de rădăcina pătrată a temperaturii. Distanţa între maxime creşte cu $\sqrt{T}$ şi ea poate folosi la determinarea constantei de rotaţie B.

În examinarea tranziţiilor între nivele în cazul spectrului Raman de rotaţie-vibraţie (fig. XXVII—10) se ţine seama că regulile de selecţie sînt:

$$\Delta v = \pm 1;\ \Delta j = 0,\ \pm 2$$

Ramura corespunzătoare condiţiei $\Delta j = 0$ se notează Q, cele corespunzătoare la $\Delta j = +2$ şi $\Delta j = -2$ respectiv S şi O.



XXVII—10. — Reprezentarea tranziţiilor din spectrul Raman de rotaţie-vibraţie.

6. REZULTATE

Studiul spectrelor de vibraţie şi de rotaţie-vibraţie a permis determinarea unor constante moleculare deosebit de importante pentru a caracteriza structura şi proprietăţile moleculelor. Astfel, spectrele de vibraţie oferă informaţii asupra constantei k a forţei care se manifestă pe direcţia legăturii chimice. În tabloul XXVII—5 sînt consemnate unele rezultate care indică caracterul sistematic al variaţiei valorilor acestei constante.

TABLOUL XXVII – 5

Constante de forță ale unor molecule diatomice

Molecula	H_2	D_2	HF	HCl	HBr	HI	Cl_2	O_2	N_2	CO	NO
$k \cdot 10^{-5}$ (dine $\cdot cm^{-1}$)	5,07	5,24	8,65	4,74	3,78	2,89	3,21	11,3	22,4	18,6	15,4

Este evidențiat astfel caracterul mai stabil al legăturii chimice (triple) din molecula de azot, apoi a celei (duble) din molecula de oxigen. Moleculele CO și NO au valori k intermediare, fapt care traduce o stabilizare suplimentară în raport cu legătura chimică dublă. În cazul hidracizilor este evidentă slăbirea tăriei legăturii chimice de la HF la HI, fapt confirmat la compararea cu energiile lor de disociere (tab. XXVII—2) care de asemenea se pot obține din datele spectrului de vibrație. Efectele datorate polarității legăturii chimice din moleculele acestor hidracizi sînt de asemenea evidențiate în datele spectrale (tab. XXVII—3); numeroase alte mărimi moleculare se pot determina din aceste date.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXVIII

SPECTRUL DE VIBRAȚIE ȘI ROTAȚIE-VIBRAȚIE AL MOLECULEI POLIATOMICE

Studiul vibrației și al rotației moleculelor poliatomice, al spectrelor Raman și din domeniul infraroșu (200—4 000 cm^{-1}), constituie unul din cele mai dezvoltate capitole din spectroscopia moleculară, cu referire la un număr considerabil de cazuri din diferitele domenii ale chimiei și cu numeroase aplicații în chimia fizică[1]). În cele ce urmează se prezintă spectrul de vibrație și rotație-vibrație al moleculelor poliatomice.

1. VIBRAȚIA MOLECULELOR POLIATOMICE ÎN CADRUL MECANICII CLASICE

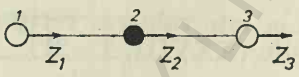
Molecula poliatomică este considerată ca fiind formată dintr-un număr de mase punctuale - nucleele atomilor constituenți - fixate prin forțe intramoleculare; vibrația moleculei nu modifică energia sa electronică. Numărul gradelor de libertate de vibrație reprezintă numărul minim de coordonate necesare pentru a preciza complet poziția relativă a nucleelor. Fiecare din acestea introduce 3 coordonate carteziene; deoarece moleculei ca ansamblu îi sînt proprii 3 coordonate necesare pentru a preciza poziția ei în spațiu (de ex. coordonatele centrului de mase) și alte 3 coordonate pentru a preciza poziția moleculei în raport cu rotația ei față de sistemul de coordonate, rezultă că numărul gradelor de libertate de vibrație ale moleculei formate din n atomi este dat de numărul de coordonate necesare pentru a preciza poziția relativă a atomilor, deci $3n-6$. Dacă molecula este liniară, numărul gradelor de libertate de vibrație este $3n-5$ deoarece se neglijează rotația în jurul axei internucleare întrucît aceasta nu modifică coordonatele nucleelor, transferîndu-se gradul respectiv de libertate în domeniul vibrației.

---

[1]) G. Herzberg, op. cit., vol. II.; M. A. Eliașevici, op.cit., cap. 21—23; J.C.D. Brand, J. C. Speakman, op.cit., cap. 6; N. B. Colthup, L. H. Daly, S. F. Wiberley, „Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Acad. Press, New York, 1975; E. B. Wilson, Jr., J. C. Decins, P. C. Cross; „Molecular Vibrations", Mc Graw—Hill, New York, 1955; P. Barchewitz, „Spectroscopie Infrarouge", Gauthier—Villars, Paris, 1961; K. Nakamoto, „Introduction to Molecular Spectroscopy", Mc Graw—Hill, New York, 1963; J. Bellamy, „The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London, 1958.; Margareta Avram, Gh. Mateescu, „Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică", Edit. tehnică, București, 1966.

Aparent vibrația moleculei apare ca o mișcare dezordonată a nucleelor în jurul poziției lor de echilibru, dar se poate arăta că această mișcare este suma unor deplasări asociate cu anumite mișcări liniare și în fază ale nucleelor (acestea trec simultan prin pozițiile lor de echilibru și prin

XXVIII — 1. — Coordonatele vibrațiilor longitudinale ale moleculei XYX liniare.



pozițiile extreme). Asemenea vibrații speciale constituie modurile normale (fundamentale) de vibrație și ele sînt în număr egal cu cel al gradelor de libertate de vibrație.

Să considerăm cazul unei molecule liniare XYX (de ex. CO_2) și să examinăm modurile de vibrație asociate cu deplasările mici ale atomilor în lungul axei internucleare. Se notează cu z_1, z_2, z_3 deplasările nucleelor, originea coordonatelor fiind poziția de echilibru a fiecărui nucleu și cu m_1 și m_2 masele atomilor X și Y. Pentru deplasări mici ale nucleelor se poate considera mișcarea fiecăruia ca armonică, astfel încît forța elastică care se opune deplasării este proporțională, în moleculă, cu variația relativă a distanțelor internucleare. Energia potențială este atunci:

$$V = \frac{1}{2}[k(z_1 - z_2)^2 + k'(z_2 - z_3)^2],$$

în care k este constanta forței elastice. Cum cele două legături sînt identice, $k = k'$ și rezultă:

$$2V = k[(z_1 - z_2)^2 + (z_2 - z_3)^2]. \qquad \text{(XXVIII, 1—1)}$$

Această expresie foarte simplă a energiei potențiale, bazată pe aditivitatea contribuțiilor legăturilor X—Y, nu ține seama de interacția mișcărilor, deci de faptul că alungirea unei legături modifică rezistența la alungire a celeilalte. La p.523, 524 sînt date cîteva expresii mai ample ale cîmpului intramolecular de forțe.

Potențialul V exprimat prin (XXVIII, 1—1) conduce la o mișcare armonică a nucleelor. Calculînd forța f_i care acționează asupra nucleului i, se obține:

$$\left.\begin{aligned} f_1 &= -\frac{\partial V}{\partial z_1} = -k(z_1 - z_2) = m_1\ddot{z}_1 \\ f_2 &= -\frac{\partial V}{\partial z_2} = k(z_1 - 2z_2 + z_3) = m_2\ddot{z}_2 \\ f_3 &= -\frac{\partial V}{\partial z_3} = k(z_2 - z_3) = m_1\ddot{z}_3 \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XXVIII, 1—2)}$$

deci forțele variază liniar cu deplasările.

Problema vibrației moleculei XYX poate fi rezolvată mai simplu dacă se face apel la coordonatele de masă q_i:

$$q_i = \sqrt{m_i}\, z_i = \mu_i^{-1/2} z_i, \qquad \text{(XXVIII, 1—3)}$$

în care μ_i este valoarea reciprocă a masei atomului i: $\mu_i = m_i^{-1}$. Se obține atunci din (XXVIII, 1—2):

$$\left.\begin{aligned} &\mu_1^{-1/2}\ddot{q}_1 + \mu_1^{1/2} k q_1 = 0 \\ &\mu_2^{-1/2}\ddot{q}_2 - \mu_1^{1/2} k q_1 + 2\mu_2^{1/2} k q_2 - \mu_1^{1/2} k q_3 = 0 \\ &\mu_1^{-1/2}\ddot{q}_3 - \mu_2^{1/2} k q_2 + \mu_1^{1/2} k q_3 = 0 \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XXVIII, 1—4)}$$

a cărei soluție se poate scrie sub forma:

$$q_i = A_i \cos(\lambda^{1/2} t + \varphi), \qquad i = 1, 2, 3, \qquad \text{(XXVIII, 1—5)}$$

în care A_i este amplitudinea atomului i iar frecvența de vibrație ν este dată de relația $\nu = \dfrac{\lambda^{1/2}}{2\pi}$. Înlocuind q_i și $\ddot{q}_i = -\lambda q_i$ în (XXVIII, 1—4) se obține un sistem de trei ecuații liniare simultane (ecuații seculare):

$$\left.\begin{aligned} &(\mu_1 k - \lambda) A_1 - \mu_1^{1/2}\mu_2^{1/2} k A_2 = 0 \\ &-\mu_1^{1/2}\mu_2^{1/2} k A_1 + (2\mu_2 k - \lambda) A_2 - \mu_1^{1/2}\mu_2^{1/2} k A_3 = 0 \\ &-\mu_1^{1/2}\mu_2^{1/2} k A_2 + (\mu_1 k - \lambda) A_3 = 0 \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XXVIII, 1—6)}$$

a cărei soluție netrivială se obține numai pentru anumite valori λ, care satisfac determinantul secular (determinantul coeficienților amplitudinilor A):

$$\begin{vmatrix} \mu_1 k - \lambda & -\mu_1^{1/2}\mu_2^{1/2} k & 0 \\ -\mu_1^{1/2}\mu_2^{1/2} k & 2\mu_2 k - \lambda & -\mu_1^{1/2}\mu_2^{1/2} k \\ 0 & -\mu_1^{1/2}\mu_2^{1/2} k & \mu_1 k - \lambda \end{vmatrix} = 0, \qquad \text{(XXVIII, 1—7)}$$

calculele continuînd pe linia problemelor de valori proprii. Rădăcinile λ_j ale determinantului secular corespund la deplasări q_i în fază ale nucleelor, mișcare ce reprezintă un mod normal de vibrație al moleculei, iar substituirea lui λ_j în (XXVIII, 1—6) conduce la un sistem de ecuații a căror soluții A_{ij} constituie amplitudinile relative ale vibrației respective. În tabloul XXVIII—1 sînt date valorile λ_j și relațiile între amplitudini obținute în fiecare caz.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În conformitate cu principiul echipartiției energiei, pe fiecare mod normal de vibrație se repartizează aceeași cantitate de energie; aceasta

TABLOUL XXVIII – 1

Rădăcinile ecuației seculare (XXVIII, 1–7) și amplitudinile respective

j \ i	λ_j	A_{ij}
1	$\mu_1 k$	$A_{11} = -A_{31}$, $A_{21} = 0$
2	0	$A_{12} = A_{32}$, $A_{22} = \left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)^{1/2} A_{12}$
3	$(\mu_1 + 2\mu_2) k$	$A_{13} = A_{33}$, $A_{23} = -2\left(\frac{\mu_2}{\mu_1}\right)^{1/2} A_{13}$

conduce la normalizarea la unitate a amplitudinilor pentru fiecare soluție a ecuației seculare:

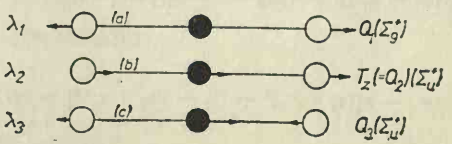
$$\sum_{i=1}^{3} (A_{ij})^2 = 1, \; j = 1, \; 2, \; 3.$$

Tabloul XXVIII–2 cuprinde valorile normalizate ale amplitudinilor, iar figura XXVIII–2 redă reprezentarea deplasărilor atomilor în cursul vibrațiilor. Se observă că soluția corespunzătoare la $\lambda_2 = 0$ constituie o translație.

TABLOUL XXVIII – 2

Valorile normalizate ale amplitudinilor

j \ i	1	2	3
1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
2	$\sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1 + 2\mu_2}}$	$\sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_1 + 2\mu_2}}$	$\sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1 + 2\mu_2}}$
3	$\sqrt{\frac{\mu_1}{2(\mu_1+2\mu_2)}}$	$-2\sqrt{\frac{\mu_2}{2(\mu_1+2\mu_2)}}$	$\sqrt{\frac{\mu_1}{2(\mu_1+2\mu_2)}}$



XXVIII–2. – Coordonate normale ale moleculei XYX liniare.

2. COORDONATE NORMALE

Prin definiţie coordonata normală Q_j corespunzătoare unei rădăcini j a determinantului secular este :

$$Q_j = \sum_i a_{ij} q_i = \sum_i \frac{A_{ij}}{\sum_i A^2_{ij}} q_i.$$

Utilizînd rezultatele anterioare (tab. XXVIII—2) se obţin cele trei coordonate normale :

$$\left.\begin{aligned} Q_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_3) \\ Q_2 &= \frac{\mu_2^{1/2} q_1 + \mu_1^{1/2} q_2 + \mu_2^{1/2} q_3}{\sqrt{\mu_1 + 2\mu_2}} \\ Q_3 &= \frac{\mu_1^{1/2} q_1 - 2\mu_2^{1/2} q_2 + \mu_1^{1/2} q_3}{\sqrt{2(\mu_1 + 2\mu_2)}} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XXVIII, 2 — 1)}$$

Diagrama deplasării atomilor în scara coordonatelor de masă q (fig. XXVIII —2), după cum rezultă din compararea rezultatelor (XXVIII, 2—1) cu cele din tabloul XXVIII—1, reprezintă coordonatele normale ; considerînd cazul moleculei CO_2 şi lungimea săgeţilor fiind proporţională cu a_{ij}, diagramele din figura XXVIII—2 indică nu numai amplitudinea relativă a atomilor în respectivul mod normal de vibraţie ci şi coeficienţii din relaţia (XXVIII, 2—1).

Utilizarea coordonatelor normale în studiul vibraţiei moleculelor este deosebit de importantă, ele oferind o soluţie corespunzătoare de prelucrare a diferitelor modele de calcul. Astfel, de ex., se deduc relaţiile :

$$\left.\begin{aligned} \sum_j \lambda_j Q_j^2 &= 2V \\ \sum_j \dot{Q}_j^2 &= 2T \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(XXVIII, 2—2)}$$

Prin utilizarea rezultatelor (XXVIII, 2 — 1) se obţine în primul caz :

$$\sum_j \lambda_j Q_j^2 = \lambda_1 Q_1^2 + \lambda_3 Q_3^2 = \frac{1}{2}\mu_1 k(q_1 - q_3)^2 + \frac{1}{2} k(\mu_1^{1/2} q_1 - 2\mu_2^{1/2} q_2 + \mu_1^{1/2} q_3)^2 =$$

$$= \frac{1}{2} k[(z_1 - z_3)^2 + (z_1 - 2z_2 + z_3)^2] = k[(z_1 - z_2)^2 + (z_2 - z_3)^2] = 2V.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a obține cea de a doua relație se arată, pe aceeași cale ca mai înainte, că :

$$\sum_j Q_j^2 = \sum_i q_i^2, \qquad \text{(XXVIII, 2—3)}$$

relație care de altfel rezultă direct din definiția coordonatelor normale ținînd seama de condiția $\sum_i a_{ij}^2 = 1$. Derivata relației (XXVIII, 2—3) în raport cu timpul conduce la expresia :

$$\sum_j \dot{Q}_j^2 = \sum_i \dot{q}_i^2,$$

iar dată fiind utilizarea coordonatelor de masă se obține prin înlocuirea (XXVIII, 1—3) ;

$$\sum_i \dot{q}_i^2 = 2T = \sum_j \dot{Q}_j^2.$$

Hamiltonianul mișcării de vibrație a moleculei rezultă atunci ca sumă a unor termeni reciproc independenți, fiecare corespunzînd hamiltonianului unui oscilator armonic cu masa efectivă unitate :

$$H = T + V = \frac{1}{2}\left(\sum_j \dot{Q}_j^2 + \sum_j \lambda_j Q_j^2\right) = \frac{1}{2}(\dot{Q}_1^2 + \lambda_1 Q_1^2) +$$

$$+ \frac{1}{2}(\dot{Q}_2^2 + \lambda_2 Q_2^2) + \ldots \qquad \text{(XXVIII, 2—4)}$$

3. VIBRAȚIA MOLECULELOR POLIATOMICE ÎN CADRUL MECANICII CUANTICE

Datorită introducerii coordonatelor normale de vibrație, problema rezolvării ecuației undelor în cazul moleculei poliatomice este considerabil simplificată. În ecuația undelor în care s-a indicat că funcțiile și valorile proprii sînt referitoare la vibrație :

$$H\psi_v = E_v\psi_v,$$

se utilizează (XXVIII, 2—4) și se face presupunerea că funcția totală de undă se poate scrie ca produs de funcții de undă de cîte o coordonată normală :

$$\psi_v(Q_1, Q_2, \ldots, Q_{3n-6}) = \psi_v(Q_1)\,\psi_v(Q_2)\ldots\psi_v(Q_{3n-6}), \qquad \text{(XXVIII, 3—1)}$$

iar valoarea proprie a energiei este suma corespunzătoare :

$$E_v = E_v(1) + E_v(2) + \ldots + E_v(3n-6). \qquad \text{(XXVIII, 3—2)}$$

Operatorul hamiltonian al oscilatorului armonic, a cărui energie potențială se scrie $V = \frac{1}{2}\lambda m\, z^2$, are forma :

$$h = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2}{dz^2} + \frac{1}{2}\lambda m z^2$$

iar în cazul moleculei şi la introducerea coordonatelor normale devine:

$$\mathrm{h} = -\frac{h^2}{8\pi^2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}Q^2} + \frac{1}{2}\lambda Q^2,$$

Operatorul total este suma pentru toate valorile j:

$$\mathrm{H} = \Sigma\,\mathrm{h} = -\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_j \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \frac{1}{2}\sum_j \lambda_j Q_j^2.$$

Ecuaţia undelor se scrie:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_j \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \frac{1}{2}\sum_j \lambda_j\, Q_j^2\right)\psi_v = E_v\,\psi_v$$

şi utilizînd relaţiile (XXVIII, 3—1) şi (XXVIII, 3—2) se obţin, printr-o redistribuire simplă a termenilor [1]), $3n-6$ ecuaţii de forma:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}Q_j^2} + \frac{1}{2}\lambda_j\, Q_j^2\right)\psi_v(Q_j) = E_v(j)\psi_v(j) \qquad j = 1,\ 2,\ldots,\ 3n-6.$$

Cele 6 ecuaţii diferenţiale care corespund rădăcinilor nule ale determinantului secular şi care constituie ecuaţii Schrödinger pentru translaţii şi rotaţii nu vor fi luate în discuţie.

Soluţia ecuaţiei undelor în coordonate normale este pentru oscilatorul armonic:

$$\psi_v(Q_j) = N_{v_j}\, H_{v_j}\left(\frac{Q_j}{\alpha_j^{1/2}}\right) \mathrm{e}^{-\frac{Q_j^2}{2\alpha_j}}, \qquad \text{(XXVIII, 3—3)}$$

în care H reprezintă polinomul lui Hermite, de gradul v_j în Q_j, α_j are expresia:

$$\alpha_j = \frac{h}{4\pi^2 \nu_j},$$

iar N_{v_j} este factorul de normare la unitate:

$$N_{v_j} = \frac{1}{\sqrt{2^{v_j}\, v_j!\, \alpha_j^{1/2}\, \pi^{1/2}}} \qquad v_j = 0,\ 1,\ 2,\ldots$$

Energia nivelului de vibraţie corespunzător numărului cuantic de vibraţie v_j este dată de relaţia găsită în cazul oscilatorului armonic:

$$E_v(j) = \left(v_j + \frac{1}{2}\right) h\nu_j.$$

[1]) A se vedea de ex. vol. I, 1, p. 340.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru întreaga moleculă expresia energiei de vibrație este dată de relația:

$$E_v = \left(v_1 + \frac{1}{2}\right)h\nu_1 + \left(v_2 + \frac{1}{2}\right)h\nu_2 + \ldots \left(v_{3n-6} + \frac{1}{2}\right)h\nu_{3n-6} =$$

$$= \sum_j \left(v_j + \frac{1}{2}\right)h\nu_j, \qquad \text{(XXVIII, 3—4)}$$

iar funcția de undă totală este:

$$\psi_v = \prod_{j=1}^{3n-6} \psi_v(Q_j). \qquad \text{(XXVIII, 3—5)}$$

Este de notat că energia vibrației de nul a moleculei:

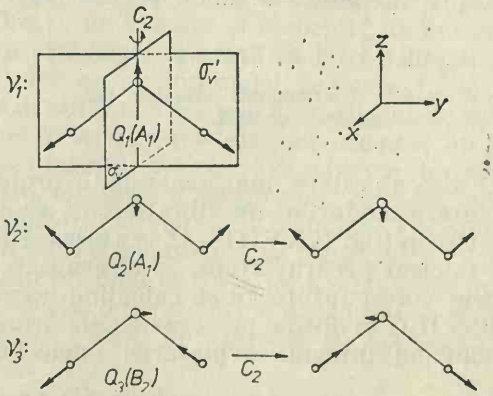
$$E_0 = \frac{1}{2}h(\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_{3n-6})$$

poate avea valori importante.

4. SIMETRIA COORDONATELOR NORMALE

Considerînd atomii care compun o moleculă ca aflîndu-se în poziții fixe, se pot găsi cu ușurință elementele de simetrie corespunzătoare moleculei și apartenența la unul din grupurile punctuale[1]). În starea de nul a vibrației vom considera atomii aflați în pozițiile de echilibru. Cum unele din vibrațiile moleculei modifică geometria acesteia, se va examina în continuare, în cazul moleculei de apă, modul în care proprietățile de simetrie ale moleculei cu atomii la echilibru poate constitui o bază pentru clasificarea modurilor normale de vibrație.

Molecula de apă aparține grupului punctual C_{2v} avînd o axă C_2 și 2 planuri σ_v. Numărul de moduri normale de vibrație este 3 iar reprezentarea deplasării atomilor în vibrație este prezentată în figura XXVIII—3.



XXVIII—3. — Elementele de simetrie și modurile normale de vibrație ale moleculei de apă.

[1]) Vezi I, 1, p. 531—559; F. A. Cotton, „Chemical Application of Group Theory", New York, 1971; Ș. Moldoveanu; „Aplicațiile teoriei grupurilor în chimie", Ed. științifică, București, 1975, p. 442.

Se observă că modurile de vibrație Q_1 și Q_2 rămîn nemodificate la toate operațiile grupului în timp ce Q_3 descrie o deplasare a atomilor care își

TABLOUL XXVIII – 3

Efectul operațiilor de simetrie asupra coordonatelor normale

Q_j	E	C_2	σ_v	σ_v'
Q_1	Q_1	Q_1	Q_1	Q_1
Q_2	Q_2	Q_2	Q_2	Q_2
Q_3	Q_3	$-Q_3$	$-Q_3$	Q_3

TABLOUL XXVIII – 4

Reprezentări ireductibile la care aparțin coordonatele normale ale apei

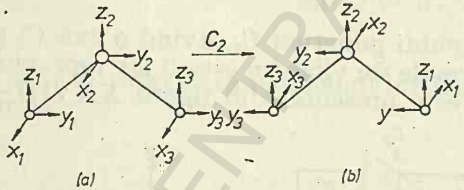
Q_j	E	C_2	σ_v	σ_v'	Atrib.
Q_1	1	1	1	1	A_1
Q_2	1	1	1	1	A_1
Q_3	1	−1	−1	1	B_2

inversează sensul la efectuarea operațiilor C_2 și σ_v. Vom reprezenta rezultatele efectuării operațiilor în tabloul XXVIII–3.

Acest rezultat se poate reda indicînd 1 sau −1 după comportarea coordonatei normale de vibrație la efectuarea operațiilor de simetrie ale grupului; se obțin rezultatele cuprinse în tabloul XXVIII–4 care comparate cu tabela de caractere ale grupului C_{2v} (tabloul XXVIII–5) duc la atribuirea indicată în ultima coloană a tabloului XXVIII–4, ceea ce se notează:

$$\Gamma_v = 2A_1 + B_2.$$

Rezultatul obținut ilustrează faptul că vibrațiile normale pot fi clasificate în conformitate cu reprezentările de simetrie ale grupului punctual la care aparține molecula și constituie unul din modurile de abordare a problemei: fiind date coordonatele normale de vibrație se pot afla reprezentările respective.



XXVIII–4. – Coordonatele atomilor din molecula de apă.

TABLOUL XXVIII – 5

Grupul punctual C_{2v}

	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	−1
B_2	1	−1	−1	1

O altă abordare, mai generală, a problemei constă în determinarea reprezentării modurilor de vibrație fără a cunoaște coordonatele normale. În acest scop (fig. XXVIII–4) se atașează cîte un triedru rectangular de axe la nucleul fiecărui atom, se efectuează operațiile de simetrie scriind matricele corespunzătoare și calculînd caracterele matricelor. În cazul moleculei H_2O se obține pe această cale următoarea reprezentare a grupului, incluzînd integral deplasările nucleelor moleculei[1]):

	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_{3n}	9	−1	1	3

[1]) Vezi Apendice XV.

care este reductibilă și egală cu o sumă de reprezentări ireductibile ale grupului :

$$\Gamma_{3n} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2.$$

Această reprezentare cuprinde toate gradele de libertate corespunzînd celor trei tipuri de deplasări : translație, rotație și vibrație. Vom determina apartenența coordonatelor (ceea ce corespunde translațiilor) și rotațiilor în jurul axelor la reprezentările ireductibile ale grupului efectuînd operațiile respective. Se obțin următoarele rezultate : (De notat că sistemul de axe este fixat în spațiu, astfel încît elementele de simetrie nu suferă rotații odată cu molecula).

	E	C_2	σ_v	σ_v'	Atrib.
X	1	−1	1	−1	B_1
Y	1	−1	−1	1	B_2
Z	1	1	1	1	A_1
R_x	1	−1	−1	1	B_2
R_y	1	−1	1	−1	B_1
R_z	1	1	−1	−1	A_2

Se obține deci că reprezentarea translației este :

$$\Gamma_t = A_1 + B_1 + B_2,$$

iar a rotației este :

$$\Gamma_r = A_2 + B_1 + B_2.$$

Scăzînd Γ_t și Γ_r din Γ_{3n} se obține reprezentarea modurilor normale de vibrație :

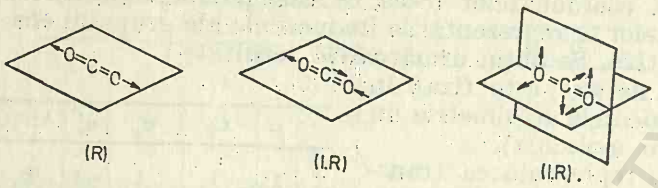
$$\Gamma_v = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 - (A_1 + A_2 + 2\,B_1 + 2B_2) = 2A_1 + B_2,$$

rezultat obținut și prin procedeul descris anterior. Ambele procedee pot fi lesne generalizate, cel de al doilea fiind utilizat pe larg pentru a afla direct reprezentările de simetrie ale coordonatelor normale, ceea ce simplifică mult determinarea acestora.

Au fost elaborate diverse alte metode pentru calculul reprezentării vibrațiilor normale. O metodă în care analiza se efectuează numai asupra modurilor de vibrație, fără a introduce alte grade de libertate, face apel la coordonatele interne ale moleculei și anume modificarea lungimii legăturilor și a unghiurilor dintre legături. Asemenea considerente au condus la clasificarea vibrațiilor în vibrații de valență și respectiv de deformare. La examinarea mai în detaliu a problemei se arată că între vibrațiile asociate cu diferite coordonate interne au loc interacții ce devin importante atunci cînd forțele elastice care determină diferitele vibrații sînt de mărime comparabilă. În cazul moleculei de apă forțele elastice asociate cu întinderea legăturii OH sînt mult mai mari decît cele care intervin în deformarea unghiului HOH. Prin urmare, deși ne-am aștepta ca cele două vibrații A_1, respectiv Q_1 și Q_2, să fie implicate împreună în întindere și deformare în mod simultan, în realitate modul Q_1 reprezintă în principal o întindere a celor două legături OH cu un mic element de variație a unghiului, în timp ce cealaltă vibrație, Q_2, este în special o deformare a unghiului cu oarecare suprapunere a întinderii legăturii. Modul de vibrație $Q_3(B_2)$ este numai un mod de întindere.

O regulă folositoare este că o coordonată normală căreia simetria îi îngăduie să cuprindă mai multe tipuri de coordonate interne depinde de un tip de coordonată în mult mai mare măsură decît de restul.

Moleculele care aparţin la grupuri punctuale de simetrie superioară (avînd cel puţin o axă de gradul 3 sau mai mare), au moduri de vibraţie în care direcţia deplasării relative faţă de poziţia de echilibru este nedefinită ; asemenea vibraţii pot avea loc cu aceeaşi frecvenţă în două sau chiar trei direcţii mutual perpendiculare ; ele constituie vibraţii dublu, respectiv triplu degenerate. Un exemplu îl constituie cele două vibraţii de îndoire ale moleculei CO_2, ilustrate în figura XXVIII—5 ; se observă



XXVIII — 5. — Vibraţiile moleculei de bioxid de carbon (IR, active în infraroşu : R, activă în Raman).

că există un număr infinit de plane în care pot avea loc cele două vibraţii perpendiculare. Acestea corespund la două grade de libertate, constituind moduri de vibraţie de îndoire ale moleculei şi împreună cu cele două vibraţii de întindere (fig.XXVIII—2) alcătuiesc tabloul complet al vibraţiilor moleculei CO_2. În grupul punctual $D_{\infty h}$ la care aparţine această moleculă se obţine reprezentarea modurilor normale de vibraţie :

$$\Gamma_v = \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+ + \Pi_u,$$

primul corespunzînd la vibraţia de întindere simetrică, al doilea la întinderea antisimetrică iar al treilea la cele două vibraţii degenerate, de deformare ; aparţinînd la specii diferite de simetrie, primele constituie moduri pure de vibraţie de întindere, iar cel de al treilea de deformare unghiulară pură, lipsit de modificarea lungimii legăturilor CO.

Notarea modurilor normale de vibraţie şi a coordonatelor normale se face în ordinea în care reprezentările ireductibile sînt trecute în tabelele caracterelor grupului respectiv. De regulă prin ν_1 se notează vibraţia de simetrie maximă în cadrul reprezentării date. O excepţie o constituie cazul moleculelor triatomice liniare, la care modul degenerat de vibraţie se notează ν_2, astfel încît în exemplul anterior, al bioxidului de carbon, notarea se face în felul următor :

$$\nu_1(\Sigma_g^+),\ \nu_2(\Pi_u),\ \nu_3(\Sigma_u^+).$$

Nivelele de energie şi funcţiile de undă de vibraţie se definesc în legătură cu valorile numerelor cuantice $v_1, v_2 \ldots, v_{3n-6}$ în modul următor :

Nivelul zero, în care toate numerele cuantice v_i sînt nule.

Nivelele fundamentale, în care un singur număr cuantic este egal cu unitatea, celelalte numere cuantice fiind nule.

Nivelele armonice, în care un singur număr cuantic are o valoare superioară unităţii, restul numerelor cuantice fiind nule.

Nivelele de combinaţie, în care mai mult de un singur număr cuantic are valoare diferită de zero.

Clasificarea funcţiilor de undă se face în corelaţie cu proprietăţile de simetrie ale coordonatelor normale, după cum vom urmări în cazul moleculei de apă. Funcţia de undă este un produs a trei funcţii de undă de oscilator armonic, cîte una pentru fiecare mod normal de vibraţie ; $Q_1(A_1)$, $Q_2(A_1)$, $Q_3(B_2)$.

Funcția de undă de zero are expresia :

$$\psi_v(000) = \frac{1}{\sqrt{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\pi^3}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{Q_1^2}{\alpha_1}+\frac{Q_2^2}{\alpha_2}+\frac{Q_3^2}{\alpha_3}\right)}.$$

Deoarece în grupul C_{2v} aplicarea oricărei operații are drept rezultat multiplicarea coordonatei normale cu ± 1, funcția de zero, care conține numai termeni la pătrat, va rămîne nemodificată la oricare din operațiile grupului, deci caracterele reprezentării sale sînt 1 și ea aparține reprezentării ireductibile A_1.

Funcția de undă a unui nivel fundamental este (de ex. în cazul $v_3 = 1$) :

$$\psi_v(001) = \sqrt[4]{\frac{4}{\alpha_1\alpha_2\alpha_3^3\pi^3}} Q_3 e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{Q_1^2}{\alpha_1}+\frac{Q_2^2}{\alpha_2}+\frac{Q_3^2}{\alpha_3}\right)}.$$

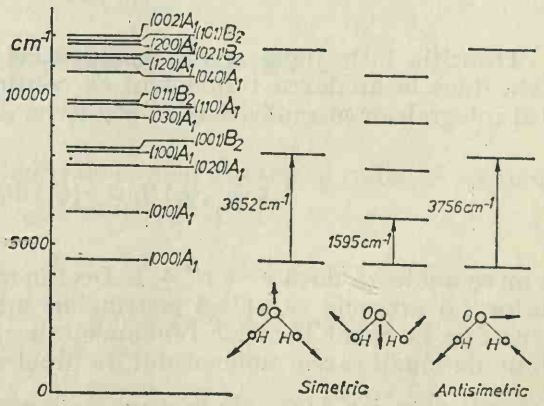
Este evident că $\psi_v(001)$ se transformă la operațiile de simetrie la fel ca și coordonata normală Q_3, deci $\psi(001)$ aparține la reprezentarea ireductibilă B_2. Rezultatul este general, funcțiile de undă ale nivelelor fundamentale aparținînd reprezentării ireductibile corespunzător coordonatei normale. Funcțiile de undă ale armonicelor se transformă conform dependenței de coordonatele normale din polinomul lui Hermite ; astfel, de ex. :

$$v_3 = 2 \quad H_{v_3} = \frac{4Q_3^2}{\alpha_3} - 2,$$

$$v_3 = 3 \quad H_{v_3} = \frac{8Q_3^3}{\sqrt{\alpha_3^3}} - \frac{12Q_3}{\sqrt{\alpha_3}},$$

adică la v par funcția de undă este total simetrică iar la v impar funcția de undă are aceeași reprezentare ca și coordonata normală respectivă.

În cazul nivelelor de combinație se ține seama de cele arătate anterior și reprezentarea nivelului rezultă din produsul direct al reprezentării coordonatelor.



XXVIII—6. — Nivele ale energiei de vibrație la molecula de apă, simetria lor, nivele de energie și simetria modurilor normale de vibrație.

În figura XXVIII—6 sînt indicate primele nivele de vibrație ale moleculei de apă și proprietățile de simetrie respective.

5. REGULI DE SELECȚIE ALE TRANZIȚIILOR DE VIBRAȚIE OBSERVATE ÎN INFRAROȘU

Deoarece atît momentul de dipol μ al moleculei cît și momentul de tranziție M sînt vectori, se va analiza cazul unei singure componente a lor considerînd că sistemului îi este atașat un triedru de axe și că nu se are în vedere efectul rotației, așa încît triedrul de axe este fixat în spațiu. Momentul de dipol este o funcție de coordonatele normale; presupunem funcția:

$$\mu_x = \mu_x^0 + \sum_j \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_j}\right)_0 Q_j \qquad \text{(XXVIII, 5—1)}$$

alte funcții similare intervenind în cazul μ_y și μ_z. Momentul de tranziție are componenta pe axa X:

$$M_x = \int \overset{*}{\psi}_{v'} \mu_x \psi_{v''} \, d\tau = \mu_x^0 \int \overset{*}{\psi}_{v'} \psi_{v''} \, d\tau + \sum_j \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_j}\right)_0 \int \overset{*}{\psi}_{v'} Q_j \psi_{v''} \, d\tau$$

în care $d\tau = dQ_1 . dQ_2 \ldots$ Dezvoltînd integralele și grupînd termenii se obține:

$$M_x = \mu_x^0 \int \overset{*}{\psi}_{v_1'}(Q_1) \psi_{v_1''}(Q_1) \, dQ_1 \ldots \int \overset{*}{\psi}_{v_j'}(Q_j) \psi_{v_j''}(Q_j) \, dQ_j +$$

$$+ \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_1}\right)_0 \int \overset{*}{\psi}_{v_1'}(Q_1) Q_1 \psi_{v_1''}(Q_1) \, dQ_1 \int \overset{*}{\psi}_{v_2'}(Q_2) \psi_{v_2''}(Q_2) \, dQ_2 +$$

$$+ \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_2}\right)_0 \int \overset{*}{\psi}_{v_1'}(Q_1) \psi_{v_1''}(Q_1) \, dQ_1 \int \overset{*}{\psi}_{v_2'}(Q_2) Q_2 \psi_{v_2''}(Q_2) \, dQ_2 \ldots + \ldots$$

(XXVIII, 5—2)

Tranziția între două nivele modifică cel puțin un număr cuantic; aceasta duce la anularea termenului ce conține μ_0 din (XXVIII, 5—2). Restul integralelor se anulează dacă $v' \neq v''$ cu excepția integralei de forma

$$\int \overset{*}{\psi}_{v_i'}(Q_i) \, Q_i \, \psi_{v_i''}(Q_i) \, dQ_i ,$$

care nu se anulează dacă $v' = v'' \pm 1$. Deci în molecula poliatomică, regula oscilatorului armonic se aplică restrîngînd numărul mare de posibilități de tranziție la cazul benzilor fundamentale; intensitatea acestor benzi depinde de modificarea momentului de dipol asociată coordonatelor normale respective, iar dacă, din motive de simetrie, $\left|\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_j}\right|_0 = 0$, banda este interzisă în infraroșu. La o moleculă poliatomică la care se cunosc modurile

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

normale de vibrație este greu de precizat uneori dacă $\left(\frac{\partial \mu_{x(y,z)}}{\partial Q_j}\right)_0 \neq 0$. Se consideră în acest scop integrala :

$$\int \overset{*}{\psi}_{v'} \mu_x \psi_{v''} \mathrm{d}\tau \qquad \text{(XXVIII, 5—3)}$$

și deoarece la temperatură normală nivelul de zero este cel pe care se găsesc marea majoritate a moleculelor, tranziția se face pe un nivel fundamental. Din condiția ca integrantul să fie total simetric și deoarece una din funcții (cea a nivelului zero) este total simetrică, este necesar ca produsul direct al reprezentării celeilalte funcții și coordonatei $X(Y, Z)$ să fie total simetric (momentul de dipol se comportă la operațiile de simetrie ca și coordonata respectivă). În cazul moleculei de apă, aceasta este posibil dacă reprezentarea la care aparține coordonata respectivă este aceeași cu a funcției de undă a stării fundamentale. Rezultatul este general și o bandă este activă în infraroșu dacă tranziția are loc la nivelul fundamental al vibrației normale a cărei coordonată are aceeași reprezentare ca și coordonatele X, Y sau Z.

6. REGULI DE SELECȚIE ALE TRANZIȚIILOR DE VIBRAȚIE OBSERVATE ÎN SPECTRUL RAMAN

Mecanismul împrăștierii radiației și al apariției spectrului Raman de vibrație la molecule poliatomice se bazează pe ipoteza că polarizabilitatea moleculei se modifică în urma vibrației. Relația care leagă polarizabilitatea moleculei la un moment dat de valoarea ei cînd atomii se află în poziția de echilibru, se presupune a fi următoarea :

$$\alpha = \alpha^0 + \sum_j \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j}\right|_0 Q_j. \qquad \text{(XXVIII, 6—1)}$$

Nucleele în vibrație au poziții date de relația :

$$Q_j = Q_j^0 \cos 2\pi\, \nu_j t,$$

astfel că momentul de dipol indus de cîmpul electric al radiației incidente :

$$\varepsilon = 2\varepsilon^0 \cos 2\pi\nu t$$

are expresia :

$$\mu = 2\left[\alpha^0 + \sum_j \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j}\right)_0 Q_j^0 \cos 2\pi\, \nu_j t\right] \varepsilon^0 \cos 2\pi\nu t =$$

$$= 2\alpha^0\varepsilon^0 \cos 2\pi\nu t + \varepsilon^0 \sum_j \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j}\right)_0 Q_j^0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_j) t + \cos 2\pi(\nu - \nu_j)t] + \ldots$$

(XXVIII, 6—2)

BCU IAȘI / CENTRUL DE INFORMARE LIBRARY

Primul termen corespunde radiației Rayleigh, ceilalți radiației Raman. De menționat că relațiile de intensitate între sateliții stoksieni și antistoksieni expuse anterior se observă și în acest caz (XXVII, 4—3).

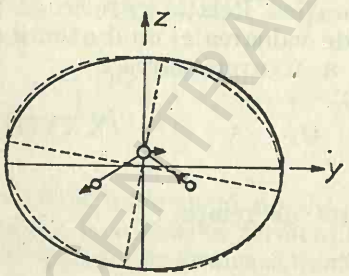
Rezultă că o vibrație este activă în spectrul Raman dacă deplasarea nucleelor produce o modificare a polarizabilității moleculei. Pentru a examina aceasta se urmărește efectul vibrațiilor normale ale moleculei asupra componentelor elipsoidului polarizabilității (amintim că α este o mărime tensorială):

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}.$$

Se observă că la molecula de apă vibrațiile total simetrice ν_1 și ν_2 au ca rezultat modificarea lungimii axelor elipsoidului, deci termenii diagonali

$$\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_j}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial Q_j}\right)_0; \quad \left(\frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial Q_j}\right)_0$$

sînt diferiți de zero iar cei nediagonali sînt nuli. Vibrația ν_3 nu modifică lungimea axelor elipsoidului, deci derivatele termenilor diagonali sînt nule, în schimb $\left(\frac{\partial \mu_{yz}}{\partial Q_3}\right)_0 \neq 0$ (fig. XXVIII—7).



XXVIII—7. — Modificarea polarizabilității în cursul vibrației ν_3 la molecula de apă.

La aceeași problemă, cu ajutorul teoriei grupurilor, se poate da un răspuns bazat pe argumente de simetrie: o vibrație ν_j este activă în spectrul Raman dacă, și numai dacă, cel puțin unul din produsele triple ($\psi_{v'}$ și $\psi_{v''}$ au aceeași semnificație ca în paragraful anterior):

$$\Gamma(\psi_{v'})\Gamma(\alpha_{xx})\Gamma(\psi_{v''}) \quad \Gamma(\psi_{v'})\Gamma(\alpha_{xy})\Gamma(\psi_{v''}) \quad \Gamma(\psi_{v'})\Gamma(\alpha_{xz})\Gamma(\psi_{v''})$$

$$\Gamma(\psi_{v'})\Gamma(\alpha_{yy})\Gamma(\psi_{v''}) \quad \Gamma(\psi_{v'})\Gamma(\alpha_{yz})\Gamma(\psi_{v''})$$

$$\Gamma(\psi_{v'})\Gamma(\alpha_{zz})\Gamma(\psi_{v''})$$

BCU IAȘI — CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este total simetric. Se observă că, în comparație cu produsele directe introduse de regula de selecție în infraroșu, în spectrul Raman operează reguli de selecție în care apar pătratele coordonatelor, de aceea cele două tipuri de spectre sînt complementare deși în unele cazuri, de simetrie scăzută, benzi datorate aceloraşi vibrații apar în ambele spectre[1]). În cazul moleculelor cu simetrie ridicată nu se întîlnește aceeași situație. Astfel, la moleculele care au centru de simetrie, coordonatele X, Y, Z sînt de clasa u, pătratele și produsele dintre ele sînt de clasa g. Deci vor fi active în infraroșu fundamentalele a căror coordonată normală aparține la specia u și vor fi active în spectrul Raman cele a căror coordonată normală aparține la specia g. Prin urmare, într-o moleculă cu centru de simetrie fundamentalele sînt active fie în infraroșu, fie în spectrul Raman ; această excludere reciprocă permite să se decidă dacă o moleculă are centru de simetrie.

Informații valoroase au fost obținute prin studiul gradului de polarizare al liniilor Raman. Indiferent dacă radiația incidentă este polarizată sau nepolarizată, se găsește că în general liniile Raman sînt parțial polarizate. Pentru a explica aceasta, se urmărește simetria modificării polarizabilității $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j}\right)_0$. Vibrațiile total simetrice păstrează întreaga simetrie a moleculei, elipsoidul polarizabilității își păstrează direcțiile axelor și își modifică lungimea acestora; derivatele $\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_j}\right)_0$, $\left(\frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial Q_j}\right)_0$, $\left(\frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial Q_j}\right)_0$ diferă de zero. În anumite cazuri (CCl_4) ele pot fi egale și linia Raman este complet polarizată. Dacă derivatele au valori diferite, se constată un grad mic de depolarizare.

Situația este diferită în cazul vibrațiilor care nu sînt total simetrice. Împrăștierea luminii se datorește în acest caz elementelor nediagonale ale polarizabilității și liniile Raman trebuie să fie complet depolarizate. În acest fel se pot obține informații asupra simetriei vibrațiilor normale implicate în împrăștierea luminii.

7. INTENSITATEA ÎN SPECTRUL INFRAROȘU AL MOLECULELOR POLIATOMICE

Date importante referitoare la momentele de dipol ale legăturilor chimice din molecule au fost obținute prin studiul intensității în domeniul infraroșu. Intensitatea unei radiații monocromatice care străbate un strat de lungime l într-un recipient care conține un gaz la presiunea p, scade exponențial după legea :

$$I = I_0 e^{-kpl}.$$

Coeficientul de absorbție k depinde, la o substanță dată, de frecvența radiației. În studiul intensității se introduce intensitatea integrată de absorbție :

$$A = \int_{\text{bandă}} k(\nu)\, d\nu = \frac{1}{pl} \int_{\text{bandă}} \ln \frac{I_0}{I}\, d\nu.$$

[1]) Vezi exemplul de analiză vibrațională a moleculelor BF_3 și NH_3 din Apendice XVI.

Intensitatea benzii în infraroşu, constituind o măsură a probabilităţii tranziţiei respective, poate fi corelată cu rezultatul obţinut la studiul oscilatorului armonic, anume că probabilitatea este proporţională cu pătratul momentului de tranziţie. În cazul acesta se obţine pentru banda fundamentalei j:

$$A_j = \frac{8\pi^2 n_0 \nu_j}{3ch} [M_x^2(j) + M_y^2(j) + M_z^2(j)],$$

în care n_0 este numărul de molecule pe cm³ de gaz la 0° şi 1 atm, iar componenta momentului de tranziţie este:

$$M_x(j) = \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_j}\right)_0 \int \psi_1(Q_j)\, Q_j \psi_0(Q_j)\, dQ_j. \quad \text{(XXVIII 7—1)}$$

Se presupune că vibraţiile sînt armonice şi se utilizează funcţiile

$$\psi_1(Q_j) = \sqrt[4]{\frac{4}{\alpha_j^3 \pi}}\, Q_j e^{-\frac{Q_j^2}{2\alpha_k}},$$

$$\psi_0(Q_j) = \sqrt[4]{\frac{1}{\alpha_j \pi}}\, e^{-\frac{Q_j^2}{2\alpha_k}}.$$

Integrala din (XXVIII, 7—1) se reduce la expresia:

$$\int \psi_1(Q_j)\, Q_j\, \psi_0(Q_j)\, dQ_j = \sqrt{\frac{2}{\alpha_j^2 \pi}} \int Q_j^2 e^{-\frac{Q_j^2}{\alpha_j}}\, dQ_j = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \nu_j}}.$$

Deci:

$$M_x(j) = \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_j}\right)_0 \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \nu_j}}$$

şi pentru expresia intensităţii integrate se obţine:

$$A_j = \frac{\pi n_0}{3} \left[\left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_j}\right)_0^2 + \left(\frac{\partial \mu_y}{\partial Q_j}\right)_0^2 + \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_j}\right)_0^2\right]. \quad \text{(XXVIII, 7—2)}$$

Cu ajutorul relaţiei (XXVIII, 7—2) se pot determina derivatele componentelor momentelor de dipol şi momentele legăturilor.

O altă relaţie importantă este cea prezentată de polarizabilitate:

$$\alpha(j) = \frac{2}{3h\nu_j} [M_x^2(j) + M_y^2(j) + M_z^2(j)],$$

care face parte din expresia polarizării molare de deplasare.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8. SPECTRUL DE ROTAȚIE-VIBRAȚIE AL MOLECULELOR POLIATOMICE

Studiul structurii de rotație a benzilor de vibrație permite să se determine valorile constantelor de rotație ale stărilor de vibrație și să se precizeze orientarea momentului de tranziție. Dacă molecula are o axă de simetrie preferențială, se pot astfel defini benzi paralele și benzi perpendiculare.

Structura de rotație a benzilor de vibrație observate în infraroșu diferă după tipul moleculei : liniară, giroscop sferic, simetric sau asimetric. În cazul moleculelor liniare complementul de rotație se obține cu ajutorul unei relații simple :

$$\Delta E = \nu_{00} + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1),$$

în care ν_{00} este frecvența vibrației pure ($J' = J'' = 0$). Constantele de rotație depind de toate numerele cuantice de vibrație în cadrul termenului corectiv.

Regula de selecție a tranzițiilor de dipol este $\Delta J = \pm 1,0$ ceea ce conduce la 3 benzi : P, Q și R, dacă benzile sînt perpendiculare. În cazul benzilor paralele se obține o nouă condiție : $\Delta J = \pm 1$ și ramura Q lipsește din spectru. (Analogia cu cazul moleculei biatomice este evidentă ; vibrația acesteia are loc paralel cu legătura chimică iar din spectrul de rotație-vibrație lipsește banda Q.)

Rezultate conforme cu prevederile teoretice au fost obținute și în cazul moleculelor de tip giroscop sferic, simetric și asimetric.

9. VIBRAȚII TORSIONALE

La energii mari moleculele poliatomice se pot disocia în atomi și radicali, în urma mișcărilor violente pe care le efectuează atomii în cursul vibrațiilor. Există însă cazuri cînd, la energii mult mai mici, mișcarea de vibrație se transformă în rotația unei părți din moleculă în raport cu o altă parte, avînd loc interconversii între diferitele conformații ale moleculei. Rotirea unei grupări metil în raport cu cealaltă grupare în etan constituie un exemplu de asemenea mod torsional de vibrație [1]).

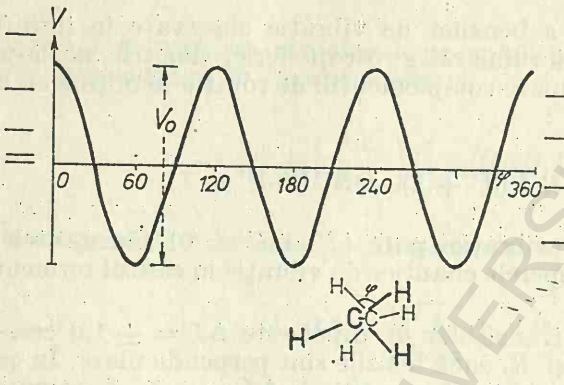
O funcție potențial (vezi fig. XXVIII—8) care dă seama de aceste efecte este :

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2}(1 + \cos 3\varphi),$$

calculele conducînd la valori ale barierei de potențial V_0 dacă se cunosc nivele de energie ale rotației frînate. Aceste valori se pot uneori determina

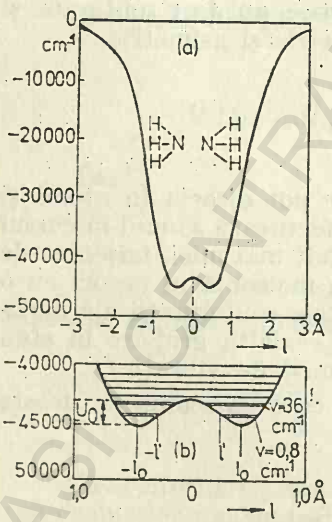
[1]) Vol. II, 1, cap. VII. 7.

din spectroscopia în infraroşu sau Raman, sau prin mai multe metode în spectroscopia de microunde; frecvent valoarea V_0 se obţine cu ajutorul funcţiilor termodinamice (entropie şi capacitate calorică) sau, uneori, din variaţia momentului de dipol cu temperatura. Valorile barierei de potenţial la rotaţia internă prezintă interes deosebit pentru studiile de structură moleculară, reactivitate etc. În tabloul XXVIII—6 sînt prezentate valori



XXVIII—8. — Curba energiei potenţiale la rotaţia grupelor metil în etan (în dreapta, despicarea nivelelor de vibraţie torsională).

ale barierei de potenţial obţinute prin diferite metode pentru o serie de molecule conţinînd radicalul metil.



XXVIII—9. —Energia potenţială la inversia moleculei de amoniac (*a*) şi nivelele de energie mică (*b*).

TABLOUL XXVIII — 6

Bariere de potenţial la rotirea liberă a grupării metil

Molecula	V_0(cal. mol^{-1})	Metoda
CH_3CH_3	2750	Capacităţi calorice
CH_3CCl_3	2700±350	Entropie
C_2H_5Cl	3400±600	Microunde
C_2H_5Br	2800±500	,,
CH_3NH_2	1900	Entropie
	1960±6	Microunde
CH_3OH	1070	,,

Un fenomen similar este inversia, constînd din regruparea internă a nucleelor între două poziţii de echilibru. Astfel, amoniacul (fig. XXVIII—9) prezintă două configuraţii de echilibru care apar ca oglindire a atomului de azot în planul atomilor de hidrogen. Cele două forme au evident aceeaşi energie şi curba energiei potenţiale în funcţie de înălţimea piramidei prezintă un dublu minim. Rezonanţa între configuraţii despică nivelele energiei de vibraţie, tranziţii între cele mai joase subnivele fiind uşor de pus în evi-

dență prin spectrometria de microunde (constituie prima absorbție în microunde observată și prima structură hiperfină datorată cuplării cu cuadrupolul nuclear ce a fost rezolvată).

10. FRECVENȚE CARACTERISTICE (DE GRUP)

Analiza vibrațională a unui mare număr de molecule a dovedit că anumite grupări de atomi provoacă apariția unor benzi de vibrație la frecvențe aproape constante (frecvențe caracteristice) independent de molecula particulară care le conține ; asemenea benzi pot fi utilizate pentru caracterizarea respectivelor grupări de atomi și ele pot apărea datorită vibrației unor entități moleculare mai mari, cum ar fi ciclurile sau grupări funcționale poliatomice.

Apariția frecvențelor de grup poate fi explicată astfel : fiecare atom al moleculei participă la vibrațiile normale și prin urmare vibrațiile legăturilor își pierd, adesea, natura caracteristică și atribuirea unei benzi la o singură pereche de atomi devine necorespunzătoare. Există vibrații normale în care diferite perechi de atomi $X_i - Y_i$ cu aproximativ aceeași constantă de forță vibrează simultan ; deoarece aceste frecvențe sînt apropiate unele de altele, benzile de absorbție corespunzătoare prezintă proprietățile vibrațiilor normale individuale ale tuturor perechilor de atomi $X_i - Y_i$. Proporția în care se manifestă caracterul vibrațional al perechii de atomi $X_i - Y_i$ în benzile spectrale este determinată de amplitudinile relative ale vibrațiilor asociate cu vibrațiile normale. Asemenea benzi amestecate (hibride) pot caracteriza și o pereche de atomi, dar ele corespund unor fragmente moleculare mai mari. Deoarece la aceste vibrații de grup pot participa atomi diferiți, pot apărea benzi diferite care sînt caracteristice și prezintă o mare utilitate în practica spectrometriei de vibrație. Benzi hibride apar de ex. în spectrele amidelor, alcoolilor, esterilor, ciclurilor etc., fără ca componentele frecvențelor în vibrațiile de grup să fie necesar identice. Astfel de ex. în cazul amidelor vibrația de întindere a carbonilului este cuplată cu vibrația de deformare în plan a legăturii N — H și cu cea de întindere a legăturii C — N ; în alcooli vibrația de deformare în plan a legăturii O—H este cuplată cu cea de întindere a legăturii C—O în diferite vibrații de grup. Cu tot sensul fizic limitat al unei asemenea interpretări a benzilor, s-a calculat „compoziția" procentuală a numeroase benzi hibride în componente vibraționale.

Caracterul hibrid al benzilor nu presupune existența efectivă a frecvențelor legăturilor ; acestea au, în general, caracter de vibrații de grup dar din punct de vedere pur calitativ proprietățile lor pot fi descrise satisfăcător dacă le considerăm ca amestecuri de vibrații ale unor legături simple. Fenomenul poate fi explicat prin aceea că deformarea diferitelor legături are loc simultan și aceasta conduce la aceleași proprietăți spectrale ca și în cazul în care legăturile individuale ar vibra separat.

Astfel banda corespunzătoare vibrației de grup prezintă toate proprietățile benzilor corespunzătoare vibrațiilor caracteristice legăturilor prezente în grup, iar predominarea relativă a unor proprietăți depinde de mărimea relativă a amplitudinilor de vibrație a legăturilor particulare din gruparea respectivă precum și de valoarea absolută a parametrilor caracteristici (frecvență, intensitate etc.).

Dacă într-o moleculă două grupări sînt apropiate, de ex. anhidridele acizilor carboxilici —CO—O—CO—, vibrațiile grupurilor respective se cuplează și banda se despică ; în locul unei singure benzi apar în spectru două benzi, cu o frecvență mai mică și alta mai mare decît cea corespunzătoare grupării respective, mărimea despicării depinzînd de gradul de cuplare, iar frecvențele corespunzînd unei vibrații simetrice (în fază) și unei vibrații antisimetrice (în afară de fază). Apariția frecvențelor caracteristice de grup depinde și de unghiul de valență dintre legături. Dacă legăturile învecinate sînt aproximativ perpendiculare nu există interacție și frecvențele de vibrație rămîn caracteristice pentru legăturile individuale: nu apar vibrații de grup.

Evident frecvențele de grup pot apărea în întregul domeniu al spectrului în infraroșu iar mărimea lor depinde numai de vibrațiile cuplate. Inițial s-a considerat că vibrațiile caracteristice depind numai de legăturile chimice respective fără a fi influențate de celelalte părți ale moleculei. Ulterior s-a stabilit că vibrațiile normale sînt legate de mișcarea nucleelor din întreaga moleculă și deci teoria invarianței frecvențelor nu poate fi considerată valabilă. Vibrațiile normale sînt constituite din toate tipurile de vibrații ale moleculei și vibrațiile de grup rezultante prezintă simultan, într-o măsură oarecare, proprietățile fiecărui component. De aceea, în atribuirea benzilor trebuie considerați cu atenție un număr de factori adiționali :

a) structura internă a moleculei : afinitatea relativă pentru electroni a grupurilor de atomi (efectele inductive, mezomere și de hiperconjugare), efectele de masă, factorii sterici (tensiunea de ciclu, stereoizomeria, izomeria rotațională, împiedicarea sterică, deformarea unghiului legăturii, colinearitatea, coplanaritatea), tautomeria etc. ;

b) factorii externi : starea fizică, temperatura, efectele de solvent, concentrația, structura cristalină etc. ;

c) factorii interni și externi care determină structura asociată și simetria moleculei.

Asemenea factori exercită influențe profunde asupra poziției, formei și intensității benzilor spectrale precum și comportării lor la variația condițiilor fizice. Domenii bine stabilite s-au atribuit diferitelor vibrații de grup și asemenea atribuiri sînt adesea prezentate sub formă de planșe de corelare spectre de vibrație — structură moleculară ; figura XXVIII—10 este constituită din cîteva asemenea planșe cuprinzînd cazuri dintre cele mai frecvent întîlnite în practica spectrometriei de vibrație în infraroșu.[1])

---

[1]) W. Brügel. „An Introduction to Infrared Spectroscopy". Methuen. London, 1962. p. 249—251.

11. FACTORI CARE AFECTEAZĂ MODURILE DE VIBRAȚIE ÎN MOLECULELE COMPLICATE

Pentru înțelegerea naturii spectrelor de vibrație ale moleculelor complicate este necesar să se considere diferiții factori care afectează modurile de vibrație ale acestora. Problema a fost amplu studiată, rezultatele făcînd obiectul a numeroase publicații ; în cele ce urmează se prezintă sumar unii din cei mai importanți factori care intervin în studiul spectrelor de vibrație ale moleculelor, în condițiile concrete ale laboratorului. Se vor prezenta interacțiile intramoleculare, interacțiile intermoleculare și efectul de solvent. Cu această ocazie se face apel la noțiunea de frecvență de grup, care a fost analizată pe larg anterior ; notăm numai că benzi importante din spectrele de vibrație ale moleculelor au putut fi atribuite unui grup de atomi, ele comportîndu-se caracteristic adică fiind relativ puțin influențate de restul moleculei.

Interacții intramoleculare. Au fost puse în evidență mai multe tipuri de interacții intramoleculare care afectează frecvențele de grup și intensitățile benzilor ; ele sînt datorate efectelor de masă, efectelor electrice (inductive și de rezonanță), legăturilor de hidrogen, conjugării, efectelor de cîmp, tensionării unor legături, cuplării vibraționale etc. Studiul acestor efecte permite investigarea diferitelor tipuri de probleme structurale ca de ex. în analiza conformațională, izomeria *cis-trans*, estimarea reactivităților de grup, corelări empirice ale frecvențelor de grup pentru o serie de molecule înrudite etc.[1])

Efecte de masă. Variația distribuției de masă într-o porțiune a moleculei alterează frecvența vibrației și forma benzii. Efectele de masă pot fi utilizate în vederea confirmării unor atribuiri de benzi sau a precizării unor parametri de structură moleculară prin folosirea efectului izotopic [2]). De asemenea se folosește în determinarea izomerilor rotaționali [3]) în jurul legăturii simple C—C, studiind interconversia acestora. Izomerii rotaționali pot fi puși în evidență prin spectroscopia de vibrație datorită diferențelor în frecvențele lor normale rezultate în urma diferențelor în configurațiile de masă. Astfel spectrul în infraroșu al 1,2-dicloretanului prezintă benzi la 1 291 cm^{-1} și 1 235 cm^{-1}, cu intensități variabile cu temperatura[4]), atribuite aceluiași mod de vibrație (de tip rocking) a formei *trans* și respectiv *gauche;* bariera de potențial pentru rotație s-a obținut în acest caz de 1,25 $\pm$ 0,05 $kcal.mol^{-1}$ (a se vedea paragraful anterior, vibrații torsionale). Numeroase cercetări au fost efectuate în studiul diferitelor cazuri de izomerie observate la compușii organici, coordinativi [5]) etc.

---

[1]) R. C. Lord, F. A. Miler, *Appl.Spectroscopy*, **10**, 115 (1956); L.J. Bellamy, op. cit.

[2]) V. E. Sahini, A. O. Fulea, *Rev.Roumaine Chim.*, **11**, 1045 (1966), **14**, 17 (1969); R. Beldie, A. Butucelea, V. E. Sahini, *ibid.*, **21**, 327 (1976); V. E. Sahini, M. Dobrescu, *ibid.*, **15**, 679 (1970).

[3]) S. Mizushima, ,,Structure of Molecules and Internal Rotation'' Acad. Press, New York, 1954; N. Sheppard, *Advances in Spectroscopy*, **1**, 288 (1959).

[4]) H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **17**, 256 (1949).

[5]) I. G. Murgulescu, V. E. Sahini, L. Bolfa, *Studii cercet. chimie*, **9**, 585 (1961); V. E. Sahini, Z. Simon, *Studii cercet. chimie*, **9**, 573 (1961); T. Oncescu, V. E. Sahini, *Studii cercet.chimie*, **9**, 663 (1961).

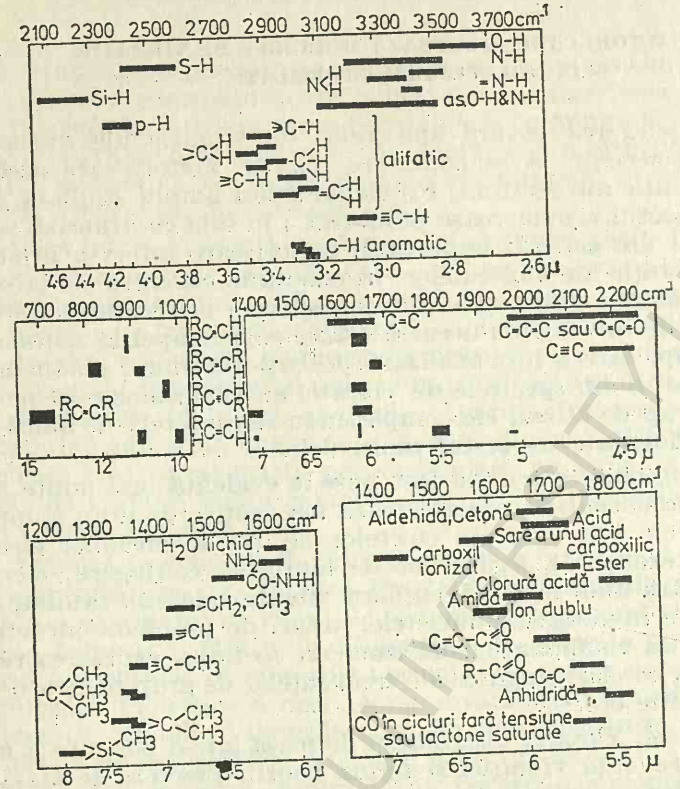
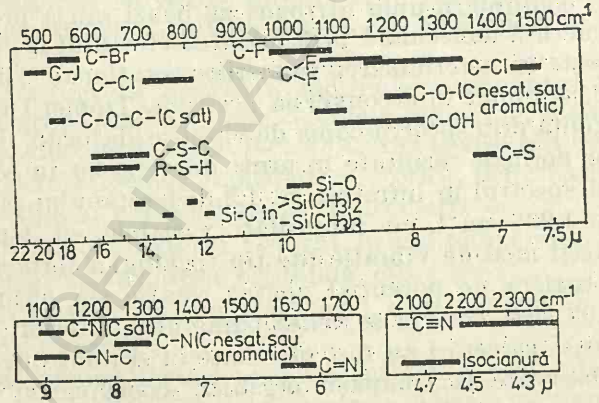


Fig. XXVIII 10 *a*



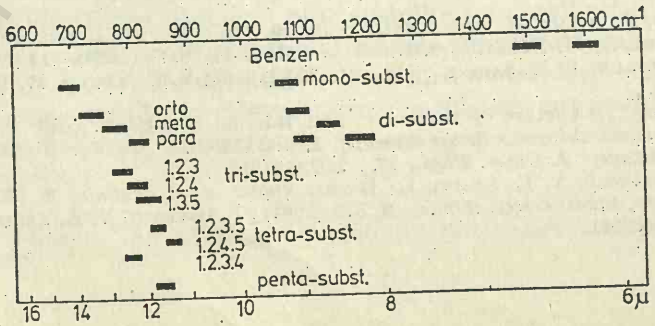
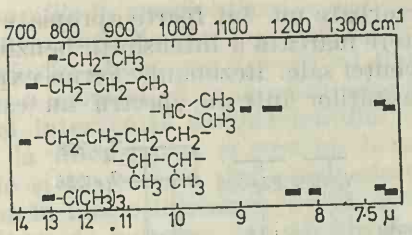


Fig. XXVIII 10 *b*

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY



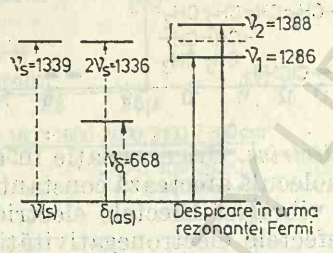
XXVIII—10. — Benzi caracteristice în infraroşu.

Efecte electrice. Orice variaţie în distribuţia electronică pe o legătură chimică din moleculă afectează constanta de forţă respectivă şi, prin aceasta, frecvenţa de vibraţie. Efectele electrice pot fi datorate unor cauze diferite ; astfel efectele electronegativităţilor radicalilor învecinaţi din moleculă (interacţii inductive sau de rezonanţă) au o influenţă importantă asupra poziţiei şi intensităţii unor benzi (de ex. $\tilde{\nu}_{C=O}$ depinde de electronegativităţile atomilor X şi Y în cazul moleculelor de tip O = CXY) şi au fost propuse mai multe relaţii empirice pentru a ilustra aceste efecte. De asemenea, s-a arătat că frecvenţele caracteristice de grup şi intensităţile benzilor în serii omoloage de derivaţi alifatici şi aromatici sînt dependente liniar de constantele substituenţilor [1]).

Interacţii vibraţionale. În cazul în care într-o moleculă există o legătură chimică între atomi cu o mare diferenţă de masă, restul moleculei exercită o mică influenţă asupra vibraţiei acestei legături ; vibraţia unei legături X—H poate fi tratată satisfăcător ca o vibraţie de grup separată. Cînd însă masele atomilor şi constantele de forţă sînt apropiate, în locul vibraţiilor de grup se face apel la tratarea generală a vibraţiei moleculei poliatomice (paragrafele 1—3 ale prezentului capitol), diversele fragmente moleculare prezentînd mişcări de vibraţie puternic cuplate între ele. Astfel de ex. cuplarea între vibraţiile de întindere a legăturilor A—B şi B—C în molecula ABC este puternică pentru că în ambele intervine atomul comun B ; se produce o rezonanţă între cele două vibraţii, cu moduri rezultante reprezentînd combinaţiile în fază şi defazate ale vibraţiilor individuale. Frecvenţele acestor vibraţii cuplate se găsesc de o parte şi de alta a frecvenţelor grupărilor individuale. Cuplări se produc şi între grupări identice de atomi din moleculă, ca şi între grupări separate de diferiţi atomi. Regula generală este că poate avea loc cuplarea între vibraţii de aceeaşi simetrie. În molecule poliatomice două nivele vibraţionale aparţinînd la moduri de vibraţie diferite pot avea aproximativ aceeaşi energie (degenerare accidentală), rezonanţa dintre ele, numită rezonanţă Fermi [2]), producînd perturbarea nivelelor de energie. Observată prima dată la bioxid de carbon, rezonanţa Fermi poate apărea între vibraţii (fundamentale, armonice, combinaţii) de aceeaşi simetrie dacă frecvenţele neperturbate sînt suficient de apropiate (fig. XXVIII—11). Rezonanţa Fermi este un fenomen frecvent întîlnit, mai ales în cazul moleculelor complicate, avînd drept rezultat modificarea frecvenţelor şi intensităţilor benzilor. Dacă rezonanţa are loc între nivele apropiate, intensităţile celor două benzi obţinute sînt aproximativ egale cu media intensităţilor benzilor neperturb-

[1]) C. N. R. Rao, R. Venkataraghavan, *Can.J.Chem.*, **39**, 1757 (1959).
[2]) E. Fermi, *Z. Physik*, **71**, 250 (1931).

bate, iar dacă frecvenţele neperturbate nu sînt foarte apropiate rezonanţa se poate manifesta printr-o creştere marcată a intensităţii benzii mai slabe dar cu o mică schimbare a frecvenţei sale. Rezonanţa Fermi explică astfel de ce tabloul distribuţiei intensităţilor într-un spectru nu este atît de



XXVIII—11. — Rezonanţa Fermi la bioxid de carbon.

simplu cum ne-am fi aşteptat pe baza ideii că benzile fundamentale active au intensitatea mai mare, armonicele şi cele de combinaţie active au intensitate mai mică; pe de o parte diferitele fundamentale au intensităţi care pot diferi mult între ele din cauza diferenţelor în valorile termenilor $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k}\right)_0$, pe de altă parte fenomenul de rezonanţă face ca unele benzi armonice şi de combinaţie să capete parţial caracter de benzi fundamentale.

Ca exemplu se va considera cazul rezonanţei benzii ν_{12} a benzenului, corespunzînd la $\tilde{\nu} = 3\,099$ cm^{-1}, de specie E_{1u}, cu banda de combinaţie 1 485 cm^{-1} + 1 585 cm^{-1} ambele tot fundamentale, prima de specie E_{1u}, iar a doua E_{2g}. Neglijînd anarmonicitatea rezultă $\tilde{\nu} = 3\,070$ cm^{-1}, iar produsul direct $E_{1u} \times E_{2g} = B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$ cuprinde reprezentarea ireductibilă E_{1u}, astfel încît este îndeplinită condiţia de simetrie identică şi deci rezonanţa Fermi are loc; intensităţile benzilor fundamentală şi de combinaţie sînt apropiate.

Interacţii intermoleculare. Interacţiile intermoleculare (cu excepţia legăturilor de hidrogen) sînt în mod uzual asociate cu forţe mai slabe decît cele care intervin în interacţiile intramoleculare. Un număr considerabil de lucrări au ca obiect studiul acestor interacţii prin metodele spectrometriei în domeniul infraroşu şi Raman [1]).

Spectrele gazelor la presiuni ridicate prezintă modificări: liniile care constituie structura fină de rotaţie se lărgesc la ridicarea presiunii pînă la contopirea lor în cadrul unei învăluitoare lipsită, la presiuni considerabile, de orice element de structură fină. Spectrele amestecurilor de gaze la presiuni ridicate cuprind, în unele cazuri, benzi care corespund la moduri de vibraţie inactive în domeniul spectral respectiv, din punctul de vedere al regulilor de selecţie de simetrie aplicate moleculei libere. Asemenea absorbţii induse apar datorită perturbării simetriei moleculare în urma ciocnirilor dintre molecule. De asemenea s-au observat benzi cu frecvenţe rezultînd din combinarea frecvenţelor moleculelor componente ale amestecului, benzile corespunzătoare fiind datorate unui proces de tranziţie simultană [2]).

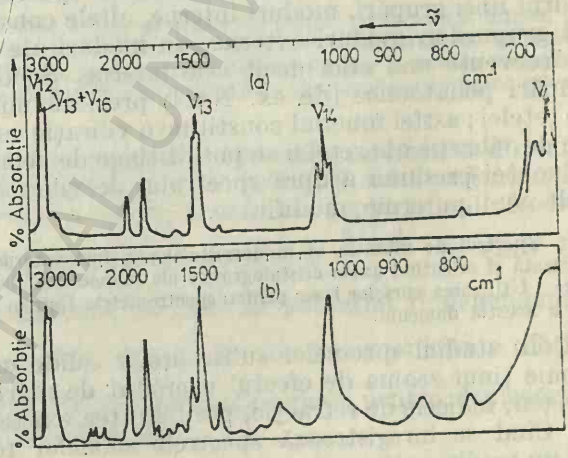
---

[1]) J. R. Hall în: H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, „Physical Chemistry", vol. IV, Academic Press, New York, 1970, cap. 4.

[2]) J. Fahrenfort, J. A. A. Ketelaar, *J. Chem. Phys.*, 22, 1631 (1954); V. E. Sahini, Simona Bădilescu, *Rev. Roumaine Chim.*, 22, 811 (1977).

Interacțiile intermoleculare se manifestă mai puternic în fază lichidă. În majoritatea cazurilor nu se observă structura fină de rotație a benzilor (cu toate că din observarea spectrului Raman de rotație pură la hidrogenul lichid s-a apreciat că se menține cuantificarea rotației în faza condensată[1]), deși intervenția complementului de rotație explică unele detalii privitoare la intensitatea și profilul benzilor. În unele cazuri modurile de vibrație și frecvențele sînt puțin afectate la trecerea moleculelor din fază de gaz în faze condensate (lichid, solid), în cazul în care nu sînt prezente legături de hidrogen sau alt tip de asociații moleculare puternice. De ex. etanul prezintă una din fundamentale la = 1 379 cm^{-1}, 1 370 cm^{-1}, 1 370 cm^{-1} în starea gazoasă, lichidă și respectiv solidă[2]). Dacă există legături de hidrogen, se observă adesea benzi noi în fazele condensate și schimbări în forma benzilor. Astfel, hidrogenul sulfurat gazos prezintă o vibrație fundamentală în spectrul Raman la 2 611 cm^{-1}, cel lichid la 2 574 cm^{-1}, iar în solid se observă trei linii situate la 2 521 cm^{-1}, 2 546 cm^{-1} și 2 554 cm^{-1}.

În lichide, ca și în unele gaze la presiuni suficient de ridicate, se observă benzi datorate unor tranziții interzise de reguli de selecție (de ex. de cele legate de proprietățile de simetrie). În cazul benzenului (fig. XXVIII — 12) cele patru benzi fundamentale permise în infraroșu con-



XXVIII—12. — Spectrul benzenului în infraroșu (*a*, gaz; *b*, lichid).

form regulilor de selecție aplicate moleculei aparținînd grupului punctual D_{6h} se observă la 671, 1 037, 1 485 și la 3 099 cm^{-1}. Benzile observate numai în lichid la 1 174 și 854 cm^{-1} sînt datorate unor moduri de vibrație active numai în spectrul Raman[3]).

Spectrele de vibrație ale lichidelor ionice au dat prilejul unor foarte interesante cercetări privitoare la starea lichidă. În unele cazuri s-a observat că starea moleculară se păstrează în lichidul obținut prin ridicarea temperaturii (ex. $HgCl_2$), uneori producîndu-se un efect secundar de autoionizare. Numeroase studii au fost efectuate asupra lichidelor ionice obținute prin topirea solidelor ionice (ex. nitrați, clorați etc.), spectrul de vibrație al ionului poliatomic oferind informații asupra naturii cîmpului electrostatic la care este supus ionul respectiv, influenței pe care o are simetria locală etc.

[1]) J. C. McLennan, J. H. McLeod, *Nature*, **123**, 160 (1929).
[2]) G. Herzberg, op.cit., vol. 2.
[3]) J. C. D. Brand, J. C. Speakman, op. cit., p. 146.

Spectrele de vibrație ale corpurilor solide prezintă benzi mai înguste decît lichidele, datorită mai marii dificultăți de mișcare a moleculelor, plasate în general la valori mai mici ale frevențelor. Apar și unele benzi noi, în special în domeniul frecvențelor mici. Spre deosebire de molecula liberă, în stare de gaz, cea aflată într-un cristal suferă influența ansamblului de molecule care o înconjură într-o dispunere conformă structurii cristaline, ceea ce poate conduce la ridicarea anumitor stări de degenerescență ale modurilor normale de vibrație. În afară de acest efect, datorat simetriei mai coborîte a amplasării moleculei (despicare datorată grupului de amplasare — site group — sau cîmpului static), mai trebuie luat în considerație efectul cuplării vibrațiilor în diferite molecule, ale cărei reguli de selecție rezultă din considerarea celulei unitare a rețelei cristaline. Pentru o celulă unitară care conține N molecule apare posibilitatea unei despicări suplimentare în benzi, pînă la N componente pentru un mod nedegenerat de vibrație (despicare datorată grupului factorial sau cîmpului de corelație). Grupul factorial reprezintă grupul constituit din elementele de simetrie ale unei celule Bravais. Pentru o celulă care conține n atomi există $3n$ grade de libertate formate din 3 grade de translație (moduri acustice) și $3n - 3$ moduri optice, active în infraroșu sau în spectrul Raman; din acestea unele constau în special din vibrația atomilor în cadrul unei grupări, moduri interne, altele constau din mișcările reciproce ale grupurilor, moduri externe sau moduri ale rețelei, apărînd în spectru la frecvențe mai mici decît cele interne. Sólidele ionice care nu conțin grupări poliatomice (de ex. NaCl) prezintă numai moduri de translație ale rețelei; astfel fononul constituie o vibrație cuantificată a rețelei. Modurile de vibrație ale rețelei se pot distinge de cele interne în urma cercetării influenței presiunii asupra spectrului de vibrație; modurile de rețea sînt mult mai puternic modificate.

Spectrul de vibrație al monocristalelor a fost interpretat folosind radiația infraroșie polarizată și orientînd axele cristalografice ale monocristalului în raport cu planul de polarizare. Utilizarea surselor laser pentru spectrometria Raman au oferit noi posibilități de cercetare a acestui domeniu.

În studiul spectrelor substanțelor solide microcristaline sau amorfe trebuie ținut seama de efectul exercitat de mărimea particulelor, energia de rețea, indicele de refracție, posibilitatea existenței unor specii polimorfe etc. Cînd se înregistrează spectrele solidelor folosind tehnica pastilării într-un mediu optic transparent în infraroșu (halogenuri alcaline) se obține maximum de transmisie în cazul în care indicele de refracție al mediului și cel al particulelor de analizat, dispersate în mediu, sînt aproximativ egale. Dacă există o diferență marcată între cei doi indici de refracție și în cursul absorbției indicele de refracție al substanței de analizat scade după ce începe scăderea indicelui de refracție al mediului în care s-a făcut pastilarea, transmisia crește datorită contribuției negative rezultînd din absorbția sistemului. Acest fapt conduce la o asimetrie a benzii de absorbție care prezintă o absorbție ridicată în regiunea numerelor de undă mici. Acest fenomen, observat de Christiansen în spectrul vizibil, este prezent în regiunea infraroșu în cazul a numeroși compuși (iodoform, calcită, tiocianat de sodiu etc.). Pentru a îndepărta acest efect se procedează la o mărunțire avansată a substanței studiate, astfel încît mărimea medie a particulelor să fie mai mică decît cea mai joasă lungime de undă.

Interacția solvit-solvent. O tratare generală a acestui efect a fost propusă de Breit și Salant [1]) care au atribuit deplasările observate la cel puțin trei efecte: interacția electrostatică a moleculei cu cele învecinate, efectul de schimb electronic datorat învăluirii orbitalelor electronilor și un efect de tip Lorentz-Lorenz (pressure damping). S-au propus mai multe relații care să dea seama de efectul de solvent asupra modificărilor observate în pozițiile și intensitățile benzilor de absorbție.

Kirkwood [2]) a propus următoarea relație dedusă din considerarea modelului dipolului punctual situat în centrul cavității sferice de solvent presupus un dielectric continuu:

$$\frac{\nu_0 - \nu_s}{\nu_0} = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = C\frac{D-1}{2D+1},$$

în care ν_0 și ν_s reprezintă frecvența în stare de vapori și în soluție, D este constanta dielectrică a solventului, iar C reprezintă o constantă dependentă de modelul ales pentru substanța dizolvată. O ecuație similară a fost dată de Bauer și Magat [3]). Verificări amănunțite au atestat valabilitatea restrînsă a acestor relații la cazul solvenților nepolari.

Modelul amintit (KBM) a fost extins presupunînd dipolul solvit așezat într-un punct oarecare din cavitatea de solvent și considerînd suplimentar schimbările survenite în mărimea legăturilor de echilibru în soluție precum și polarizările electrice și atomice ale moleculei de substanță dizolvată. Expresia obținută [4]) este însă aplicabilă numai pentru cazul solvenților nepolari.

Buckingham [5]), luînd în considerare termenii anarmonici din funcția potențial a moleculei libere (gaz) și considerîndu-i mici perturbații ale hamiltonianului oscilatorului armonic, a găsit că deplasările de frecvență datorate solventului sînt proporționale cu $U'' - \frac{3U'A}{\nu_e}$ în care U' și U'' sînt prima și a doua derivată ale funcției potențial U dependentă de coordonata radială, iar $\frac{A}{\nu_e}$ este constanta de anarmonicitate obținută din spectrul în stare de gaz. Relația lui Buckingham pentru deplasări mici de frecvență în solvenți nepolari este:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C + \frac{1}{2}(C_D + C_n)\frac{D-1}{D+2},$$

iar în solvenți polari este:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C + C_D\frac{D-1}{2D+1} + C_n\frac{n^2-1}{2n^2+1},$$

în care C, C_D și C_n sînt constante.

---

[1]) G. Breit, E. O. Salant, în W. West, R. T. Edwards, *J.Chem.Phys.*, 5, 14 (1937).
[2]) J. G. Kirkwood, ibid.
[3]) E. Bauer, M. Magat, *J.Phys.Radium*, 9, 319 (1938).
[4]) A. D. E. Pullin, *Spectrochim. Acta*, 13, 25 (1958).
[5]) A. D.Buckingham, *Proc.Roy.Soc.*, A 248, 169 (1958).

Toate relaţiile considerate, neluînd în seamă interacţiile specifice, localizate, nu dau seama în general de deplasările de frecvenţe în cazul solvenţilor polari. Ecuaţia lui Mc. Rae[1]) pentru deplasările de frecvenţe din spectrul electronic este în general aplicabilă în domeniul infraroşu în absenţa formării legăturilor de hidrogen. Un studiu amplu al efectului de solvent a fost efectuat de Josien, Thompson, Belamy, Hallam etc.

Pe cînd frecvenţa este o proprietate mecanică a moleculei, intensitatea A a unei benzi, depinzînd de variaţia momentului de dipol în timpul mişcării intramoleculare, este o mărime la care efectul de solvent, ca sens şi valoare, nu corespunde cu cel observat la frecvenţă. Hirota[2]) a stabilit relaţia :

$$A_s = A_g \frac{(n^2+2)(2D+1)}{3(2D+n^2)},$$

aplicabilă la un număr limitat de solvenţi polari şi nepolari.

Importanţa relativă a proprietăţilor bloc ale solvenţilor şi a interacţiilor specifice cu solventul a fost studiată de Caldow, Jones şi Thompson[3]) pe baza consideraţiilor lui Buckingham asupra momentelor de dipol şi a polarizabilităţilor, obţinînd pentru intensităţi expresia :

$$\left(\frac{A_s}{A_g}\right)^{1/2} = \frac{2n^2+1}{3n\sqrt{n}} = 1 + 0{,}6\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right) + \frac{2\mu_e\alpha'}{\mu'a^3}\cdot\frac{D-1}{2D+1},$$

în care μ_e şi μ' reprezintă respectiv momentul de dipol şi prima sa derivată, iar α' derivata polarizabilităţii în lungul axei moleculare. Cercetările au reliefat rolul predominant al interacţiilor specifice[4]).

Legături de hidrogen. Legătura de hidrogen este o formă importantă de asociaţie moleculară şi a fost studiată mai pe larg decît alte tipuri de asociaţie. Ea poate fi inter- şi intra moleculară, în ambele cazuri avînd un efect marcat asupra frecvenţelor de vibraţie ale grupărilor care participă la formarea ei. Energiile legăturilor de hidrogen sînt de ordinul $\Delta H \sim 3-5$ kcal.mol^{-1} şi prin urmare pot produce deplasări de frecvenţă de aprox. 100 cm^{-1}. De asemenea au loc şi schimbări ale intensităţilor benzilor de absorbţie. Frecvenţele de întindere sînt deplasate spre numere de undă mai mici, iar cele de deformare cresc.

Mărimea deplasărilor de frecvenţă depinde de tăria legăturii de hidrogen şi prin urmare este legată de distanţa X—Y[5]). Legătura de hidrogen se formează între grupul X—H şi un atom Y cînd X este puternic electronegativ şi Y posedă o pereche de electroni neparticipanţi[6]). În modele mai recente ale legăturii de hidrogen, aceasta este reprezentată printr-o funcţie potenţială cu două poziţii minime pentru proton. Cu scăderea distanţei între minime scade bariera de separare pînă la dispa-

---

[1]) E. G. Mc Rae, *J. Phys.Chem.*, **61**, 562 (1957).
[2]) E. Hirota, *Bull.Chem.Soc. Japan*, **26**, 397 (1953).
[3]) G. L. Caldow, D. C. Jones, H. W. Thompson, *Proc.Roy.Soc.*, **A 254**, 17 (1960).
[4]) V. E. Sahini, M. Feldman, *Rev.Roumaine Chim.*, **13**, 527 (1968); *ibid.*, **14**, 831 (1969); *ibid.*, **18**, 361 (1973); *ibid.*, **20**, 3 (1975).
[5]) A. W. Thomson, W. T. Cave, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 946, 951 (1951).
[6]) Vol. I, 1, p. 214.

riție în cazul limită al legăturii de hidrogen simetrică cu un singur minim. Dacă această barieră este suficient de mică se produce efectul tunel pentru proton, fapt care duce la despicarea nivelelor de vibrație.

Spectroscopia de vibrație reprezintă un mijloc deosebit de adecvat pentru studiul legăturii de hidrogen, fiind capabilă să prevadă modificările de frecvență și intensități ale benzilor de absorbție. Se pot diferenția legăturile de hidrogen intramoleculare sau chelatice de cele intermoleculare, ultimul tip de legături depinzînd de concentrație. Asocierile prin legături de hidrogen au fost studiate pe diferite sisteme; legăturile de hidrogen intramoleculare în dioli au fost puse în evidență prin prezența a două benzi corespunzătoare vibrațiilor de întindere, banda cu frecvență mai joasă corespunzînd oxidrililor legați. Deoarece $\Delta\nu$ reprezintă o măsură a tăriei legăturii, cu cît valoarea sa este mai mică cu atît grupările OH sînt mai apropiate. Această tehnică a fost utilizată pentru a obține informații importante privitoare la aranjarea spațială a grupărilor OH în compușii cu legături de hidrogen intramoleculare.

În ceea ce privește legăturile de hidrogen intermoleculare, studii ample efectuate în infraroșu au condus la determinarea entalpiilor de formare, a constantelor de echilibru, a constantelor de dimerizare etc. S-a observat existența unei dependențe liniare între ΔH și $\Delta\nu$ (linia Badger-Bauer) și a unei bune corelări cu intensitatea a benzilor datorită complexelor formate. S-a considerat că lărgirea benzilor datorită formării legăturilor de hidrogen s-ar datora transferului de proton.

12. SPECTRELE DE VIBRAȚIE ALE POLIMERILOR

Datorită numărului mare de atomi constituenți, moleculele polimerilor posedă un număr considerabil de grade de libertate de vibrație. Teoria spectrelor de vibrație ale polimerilor este foarte asemănătoare cu cea a cristalelor, cu deosebirea importantă că în polimerii solizi interacțiile între unitățile moleculare ale lanțului sînt, în mod obișnuit, cu mult mai mari decît interacțiile intermoleculare, astfel încît, într-o primă aproximație, polimerii pot fi considerați drept cristale unidimensionale.

Vom considera o moleculă în lanț regulat ale cărei unități elementare conțin fiecare m atomi. Energia potențială a moleculei poate fi redată de relația :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{n,n',j,k} F_{jk}^{nn'} R_j^n R_k^{n'}, \qquad \text{(XXVIII, 12—1)}$$

în care R_j^n reprezintă coordonata atomului j din unitatea elementară n a polimerului, iar $F_{jk}^{nn'}$ este constanta de forță care descrie cuplarea între unitățile elementare n și n' (n și n' iau valori între 1 și ∞, iar j și k între 1 și 3 m). Datorită periodicității unităților elementare în lanțul polimeric, constantele $F_{jk}^{nn'}$ depind numai de diferența $n-n' = s$. Deci :

$$F_{jk}^{nn'} = F_{jk}^{n'n} = F_{jk}^{s}. \qquad \text{(XXVIII, 12—2)}$$

Relaţia (XXVIII, 12—1) se poate deci reformula după cum urmează :

$$V = \frac{1}{2}\left[\sum_{n,j,k} F^0_{jk} R^n_j R^n_k + \sum_{n,s,j,k} F^s_{jk}(R^n_j R^{n+s}_k + R^n_j R^{n-s}_k)\right]. \quad \text{(XXVIII, 12—3)}$$

O formulă analogă se obţine pentru energia cinetică :

$$T = \frac{1}{2}\left[\sum_{n,j,k} G^0_{jk} P^n_j P^n_k + \sum_{n,s,j,k} G^s_{jk}(P^n_j P^{n+s}_k + P^n_j P^{n-s}_k\right], \quad \text{(XXVIII, 12—4)}$$

unde P^n_j sînt momentele de inerţie iar G^s_{jk} sînt elementele de matrice ale energiei cinetice. Ecuaţiile (XXVIII, 12—3) şi (XXVIII, 12—4) se pot rearanja utilizînd expresia :

$$R^{n+s}_j = A_j\, e^{-i(\omega t + s\varphi)}, \quad \text{(XXVIII, 12—5)}$$

în care φ reprezintă diferenţa de fază între vibraţiile coordonatelor echivalente R_i în unităţile elementare vecine. Rezolvarea problemei vibraţiei moleculei polimerului se face prin anularea determinantului secular :

$$|G(\varphi)F(\varphi) - \omega^2(\varphi)E| = 0, \quad \text{(XXVIII, 12—6)}$$

în care :

$$G(\varphi) = G^0 + \sum_s (G^s e^{is\varphi} + \tilde{G}^s e^{-is\varphi}),$$

$$F(\varphi) = F^0 + \sum_s (F^s e^{is\varphi} + \tilde{F}^s e^{-is\varphi}),$$

iar $\tilde{G}$ şi $\tilde{F}$ sînt matricele transpuse. G^0 şi F^0 sînt matrice de gradul $3m$ astfel încît ecuaţia (XXVIII, 12—6) are pentru fiecare fază un număr de 3 m soluţii $\omega^2 = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2$; se obţin $3m$ funcţii $\tilde{\nu}_i(\varphi)$ numite frecvenţe secundare, ramuri de frecvenţe sau curbe de dispersie. Pentru $\tilde{\nu}(0) = 0$ se obţin ramuri acustice care reprezintă vibraţiile unităţilor moleculare rigide. La moleculele în lanţ liniare izolate există patru asemenea ramuri acustice : una longitudinală, două transversale şi o vibraţie de torsiune a moleculei cu unităţi elementare rigide. Diferenţele de fază φ din ec. (XXVIII, 12—5) se exprimă cu ajutorul dimensiunii celulei elementare d şi a vectorului de undă χ :

$$\varphi = d \cdot \chi \text{ sau } \varphi = \boldsymbol{d} \cdot \boldsymbol{\chi}, \quad \text{(XXVIII, 12—7)}$$

mărimile vectoriale fiind folosite în cazul sistemelor cristaline, polimeri tridimensionali. Soluţiile se găsesc în domeniul $-\pi \leqslant \varphi \leqslant \pi$ care în teoria vibraţiilor cristalului este definit ca prima zonă Brillouin ; diferenţele de fază între unităţile elementare învecinate pot corespunde la vibraţii în fază sau în afară de fază şi reprezintă o constantă pentru întregul cristal sau moleculă în lanţ.

Regulile de selecție $\chi = 0$ pentru vibrațiile fundamentale și $\Delta\chi = 0$ pentru vibrațiile combinate arată că primele sînt optic active cînd unitățile elementare constitutive se mișcă în fază, iar ultimele sînt optice active cînd vibrațiile fundamentale corespunzătoare se propagă în întreaga moleculă cu același vector de undă. Benzile de diferență între o ramură acustică și una optică corespund la trecerea de la o vibrație de rețea pură la una combinată a rețelei cu o unitate elementară, ceea ce are drept rezultat lărgirea benzii corespunzătoare vibrației fundamentale atunci cînd la temperatura camerei există unele vibrații de rețea care intervin.

La calculul frecvențelor fundamentale optic active cu ajutorul analizei în coordonate normale este necesară, datorită regulii de selecție $\chi = 0$, numai o unitate elementară care este considerată formal ca o moleculă izolată. Coordonatele acestei molecule model trebuie să îndeplinească condiția suplimentară ca ambele extremități legate cu unitățile învecinate să vibreze în fază. Influența unităților învecinate asupra cîmpului de forțe al moleculei model se evaluează făcînd $\varphi = 0$ în ecuațiile (XXVIII, 12—3), respectiv (XXVIII, 12—6); egalînd:

$$R_j^n = R_j^{n+s} = R_j,$$

se obține relația

$$V = \frac{1}{2} \sum_{j,k} (F_{jk}^0 + 2 \sum_s F_{jk}^s). \qquad \text{(XXVIII, 12—8)}$$

În general, termenii de interacție F_{jk}^s scad rapid cu creșterea lui s și pentru $s > 1$ pot fi neglijați.

În afara polimerilor liniari în care lanțul molecular se poate descrie prin translația unei unități elementare, foarte mulți polimeri în lanț au o conformație helicoidală corespunzînd translației șurub a unei unități mici (adesea chiar unitatea monomer). Pentru vibrațiile fundamentale optic active în infraroșu trebuie îndeplinite condițiile ca deplasările de fază între unitățile învecinate să fie $\varphi = 0$ sau $\varphi = \theta$, unde $\theta = \frac{p}{l} 2\pi$ este unghiul elicei, l reprezentînd numărul de unități monomere care există în p înfășurări complete ale elicei. Dacă unitatea monomer conține m atomi, se obțin $3m-2$ vibrații A cu diferența de fază $\varphi = 0$ care conduc la benzi paralele și $3m-1$ perechi de vibrații degenerate E cu diferența de fază $\varphi = \theta$ care sînt polarizate paralel. Degenerarea este o urmare a posibilității egale a fazelor $+\theta$ și $-\theta$. Din cauza cuplărilor dependente de fază între unitățile învecinate, vibrațiile A și E conduc, în general, la frecvențe diferite. Calculul ramurilor de frecvență $\tilde{\nu}_i(\varphi)$ se poate efectua dacă este cunoscută configurația geometrică a polimerului și cîmpul de forțe respectiv.

Alte probleme interesante studiate cu ajutorul spectrelor de vibrație sînt cele privitoare la gradul de ordonare al polimerilor, orientarea acestora, structura copolimerilor etc.

Dicroismul în infraroșu. Pe lîngă frecvență, intensitate și forma benzilor de absorbție în infraroșu, gradul de polarizare reprezintă un alt parametru important pentru elucidarea structurii unui polimer. Energia absorbită de o moleculă izolată este proporțională cu pătratul produsului scalar dintre variația momentului de dipol μ cu coordonata normală q și vectorul cîmpului electric $\boldsymbol{E}$

$$\text{Energia} \sim \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial q} \cdot \boldsymbol{E}\right)^2. \qquad \text{(XXVIII, 12—9)}$$

Aceasta este maximă cînd cele două momente sînt paralele și nulă cînd sînt perpendiculare. Însumînd pentru toate moleculele probei examinate se obține extincția ε:

$$\varepsilon = K \int_n \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \cdot E \right)_n^2 \mathrm{d}n. \qquad \text{(XXVIII, 12—10)}$$

La dispunerea izotropă a direcțiilor momentelor de tranziție, extincția este independentă de polarizarea radiației incidente. La o dispunere anizotropă este posibilă existența uneia sau mai multor axe de simetrie. Perpendicular pe o anumită direcție de propagare a radiației incidente există în general extincții diferite ε_π și ε_σ cînd radiația este polarizată paralel, respectiv perpendicular. Mărimea $\frac{\varepsilon_\pi}{\varepsilon_\sigma}$ se numește raport (grad) de dicroism și este definită ca raport al extincțiilor integrate; deoarece însă componentele paralelă și perpendiculară ale benzii au în mare măsură aceeași formă și semilărgime, este suficient să se considere extincțiile maxime.

Studiul dicroismului în infraroșu a condus la rezultate foarte utile. S-a determinat tipul de simetrie deoarece în moleculele sau grupele de molecule simetrice momentele de tranziție sînt orientate paralel sau perpendicular pe elementele de simetrie. Se obțin informații asupra structurii geometrice și chimice a moleculei și se poate calcula unghiul între o grupare și alte grupări sau axa lanțului moleculei. De asemenea este posibil, prin cunoașterea poziției momentelor de dipol în raport cu segmentele de lanț sau axele de cristalizare, să se determine orientarea moleculelor sau cristalitelor în fire sau filme.

13. REZULTATE

Utilizarea spectrelor de rotație-vibrație, în regiunea infraroșu și spectre Raman, constituie unul din cele mai vaste domenii de aplicare ale spectroscopiei în chimie. Studiul structurii moleculare [1]), determinarea constantelor de forță, a diferiți parametri moleculari, a unor mărimi termodinamice, urmărirea mecanismului unor reacții, analiza calitativă, cantitativă și structurală sînt cîteva din numeroasele direcții de utilizare a datelor din acest domeniu. A fost sistematizat un foarte bogat material empiric, cu valoroase corelații între diferiți factori experimentali.

În încheierea acestui capitol ne vom limita la prezentarea cîtorva probleme referitoare la calculul unor mărimi care intervin în interpretarea datelor experimentale.

---

[1]) I. G. Murgulescu, V. E. Sahini, *Rev. Univ. Mines*, **15**, 464 (1959); V. E. Sahini, M. Feldman, I. Părcălăbescu, *Anal. Univ. C. I. Parhon*, **30**, 43 (1961); V. E. Sahini, *ibid.*, **30**, 49 (1961); V. E. Sahini, M. Damaschin, *Rev. Roumaine Chim.*, **8**, 193 (1963); I. G. Murgulescu, V. E. Sahini, M. Damaschin, M. Segal, *ibid.*, **9**, 29 (1964); V. E. Sahini, R. Beldie, M. Damaschin, **11**, 1361 (1966); V. E. Sahini, M. Craiu, *ibid.*, **15**, 675 (1970); V. E. Sahini, L. Ciurea, *ibid.*, **17**, 273 (1972).

a. Calculul constantelor de forță se poate efectua prin mai multe metode. F. Bright Wilson și colab. au stabilit o metodă care conduce la foarte bune rezultate.

Să considerăm un ansamblu de $3n-6$ coordonate interne S_t legate de deplasările atomilor Z_i prin relația :

$$S_t = \sum_{i=1}^{3n} B_{ti} Z_i,$$

în care coeficienții B reprezintă constante fixate de geometria moleculei. Se introduce o matrice G :

$$G = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \dots G_{1t} \dots \\ G_{21} & G_{22} \dots G_{2t} \dots \\ G_{t1} & G_{t2} \dots G_{tt} \dots \end{bmatrix},$$

ale cărei elemente sînt ($\mu_i = m_i^{-1}$) :

$$G_{tt'} = \sum_{i=1}^{3n} \mu_i B_{ti} B_{t'i},$$

G fiind o matrice simetrică pătrată de rang $3n-6$ ($3n-5$ dacă molecula este liniară).

Potențialul V este dat de relația :

$$2V = \sum_{t,t'} F_{tt'} S_t S_{t'},$$

în care $F_{tt'}$ reprezintă constantele de forță și sînt elementele unei matrice simetrice de rang $3n-6$:

$$F = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} \dots F_{1t} \dots \\ F_{21} \dots \dots \end{bmatrix}.$$

Determinantul secular pentru vibrația moleculei este

$$|F - G^{-1}\lambda| = 0.$$

Acesta se folosește pentru calculul constantelor de forță care să reproducă cît mai bine valorile observate experimental.

b. În calculul efectuat s-a utilizat o expresie simplă (XXVIII, 1 — 1) a potențialului care să dea seama de cîmpul intramolecular de forțe. Pentru a efectua calcule cu mai multă acuratețe se pot folosi alte cîmpuri de forțe :

1. Cîmpul forțelor de valență :

$$2V = \sum K_{ij} (\Delta r_{ij})^2 + \sum H_{ijk} (\Delta \Phi_{ijk})^2 + \sum Y_{ijkl} (\Delta t_{ijkl})^2,$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care r, Φ și t sînt lungimea legăturii, unghiul dintre legături și unghiul de rotație internă, iar K, H și Y sînt constanta forței de întindere, de îndoire și de torsionare. S-a utilizat și o variantă mai amplă, cîmpul general al forțelor de valență, care cuprinde alți termeni de interacție.

2. Cîmpul central de forțe :

$$2V = \sum K_{ij}(\Delta r_{ij})^2 + \sum F_{ij}(\Delta q_{ij})^2,$$

în care r este lungimea legăturii și q este distanța între atomi nelegați. K sînt constantele forțelor de întindere și F ale forțelor de repulsie.

3. Cîmpul de forțe după Urey-Bradley, care a condus la foarte bune rezultate, are expresia :

$$2V = \sum K_{ij}(\Delta r_{ij})^2 + \sum H_{ijk}(\Delta\Phi_{ijk})^2 +$$

$$+ \sum Y_{ijkl}(\Delta t_{ijkl}) + \sum F_{ij}(\Delta q_{ij})^2.$$

S-au mai elaborat modele de cîmpuri de forțe : modelul legăturii flexibile, cîmpul orbital de forțe Heath-Linnett, cîmpul datorat schimbărilor în hibridizare etc.

c. Rezultate importante în studiul spectrelor de vibrație ale moleculelor au fost obținute prin calculul constantelor de forță pe baza orbitalelor moleculare (Coulson, Longuet-Higgins). Se consideră, în principiu, că variația energiei potențiale internucleare depinde de doi termeni, unul referitor la legăturile σ, celălalt la legăturile π :

$$\delta V = \delta E_\sigma + \delta E_\pi,$$

primul termen fiind asemănător relației (XXVIII, 1—1), celălalt fiind obținut la calculul orbitalelor moleculare. Constantele de forță obținute la hidrocarburile aromatice sînt în acord corespunzător cu valorile experimentale.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXIX

SPECTRUL ELECTRONIC AL MOLECULEI BIATOMICE

Spectrele electronice ale moleculelor constituie cazul de cea mai mare dificultate în studiul spectrelor moleculare şi referirea la cele mai simple molecule reprezintă un mod recomandabil de abordare a unei probleme de atare complexitate [1]).

1. STĂRILE ELECTRONICE ALE MOLECULELOR BIATOMICE

Studiul stărilor electronice ale moleculelor biatomice formează temelia pe care se poate ridica o teorie a spectrelor electronice şi structurii electronice a acestor molecule. Anterior[2]) a fost prezentată teoria cuanto-mecanică a legăturii chimice, cu care ocazie s-a stabilit o modalitate de clasificare a stărilor electronice ale moleculei biatomice şi au fost discutate şi tabelate stările electronice ale moleculelor rezultate din stări date ale atomilor separaţi (în cazul cînd aceştia sînt diferiţi sau identici) ca şi configuraţia electronilor. Se va considera că energia unei stări a moleculei se compune prin însumarea energiei electronice cu cea de vibraţie şi cu cea de rotaţie :

$$E = E_e + E_v + E_r. \qquad \text{(XXIX, 1—1)}$$

2. STRUCTURA DE VIBRAŢIE A TRANZIŢIILOR ELECTRONICE

Utilizînd (XXIX, 1—1) se obţine prin scăderea energiei unei stări din energia altei stări :

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r. \qquad \text{(XXIX, 2—1)}$$

O tranziţie electronică apare în spectru însoţită de o structură de vibraţie şi fiecare bandă de vibraţie este formată dintr-o multitudine de linii de rotaţie constituind structura de rotaţie.

Structura de vibraţie depinde de particularităţi ale curbelor de potenţial ale celor două stări electronice între care are loc tranziţia. Structura

---

[1]) G. Herzberg, op. cit., cap. IV—VII; M. A. Eliaşevici, op.cit., cap. 24—25; M. V. Volkenstein, op.cit., cap. IX.

[2]) Vol. I, 1, secţ. a V-a.

electronică a moleculei se modifică sensibil în urma tranziției între cele două nivele electronice și aceasta face ca atît frecvența proprie de vibrație ν a moleculei cît și coeficientul de anarmonicitate $x = \frac{h\nu^2}{4D}$ să difere în cele două stări.

Dat fiind că $\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$, se pot considera la început numai primii doi termeni din (XXIX, 2—1):

$$\nu = \nu_e + \frac{\Delta E_v}{h} = \nu_e + \nu'\left(v' + \frac{1}{2}\right) - x'\nu'\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \text{(XXIX, 2—2)}$$

$$- \nu''\left(v'' + \frac{1}{2}\right) + x''\nu''\left(v'' + \frac{1}{2}\right).$$

În cele mai multe cazuri, în stările excitate, legătura chimică acționează mai slab, distanța internucleară este mai mare decît în cea fundamentală; din această cauză ν' scade odată cu creșterea excitării și deci și constanta de forță k scade. Notînd cu E', ν', X' etc., mărimile corespunzătoare stării superioare, rezultă $\nu'' > \nu'$ și intervalele care separă nivelele de vibrație în stări excitate sînt mai mici decît pentru starea fundamentală. Curbele de energie potențială sînt mai aplatisate în stări excitate.

Nu se respectă nici o regulă de selecție pentru tranzițiile între nivelele de vibrație; din această cauză se iau în considerare toate valorile pentru v' și v''. Rezultatele experimentale se dispun în schema lui Deslandres.

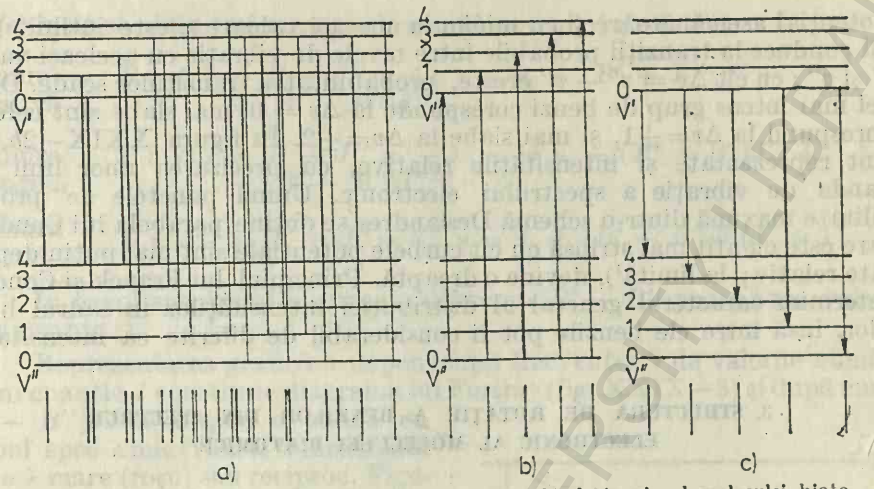
TABLOUL XXIX — 1

Schema lui Deslandres cuprinzînd tranzițiile de vibrație pentru cel de-al patrulea sistem pozitiv de benzi ale CO

ν \ ν''	0		1		2		3		4
0	(64703)		62601,8	2117,1	60484,7	2091,5	58393,2	2063,8	56329,4
			1485,8				1488,4		1488,9
1	66231,3	2143,7	64087,6				59881,6	2063,3	57818,3
	1443,5		1445,5				1443,6		
2	67674,8	2141,7	65533,1	2117,0	63416,1	2090,9	61325,2		
	1413,0		1411,2		1412,0				
3	69087,8	2143,5	66944,3	2116,2	64828,1				60674,5
	1381,7		1379,1						1380,8
4	70469,5	2146,1	68323,4		(66199)		64116,5		62055,3

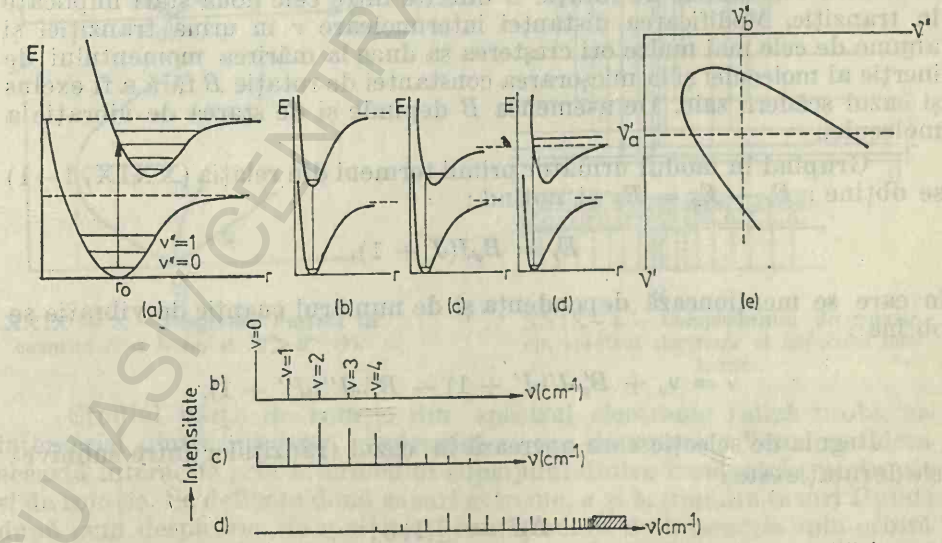
Din schema lui Deslandres se pot calcula diferențele energiilor de vibrație corespunzător stării electronice fundamentale ca diferențe de frecvență între două coloane vecine; diferențele de frecvență între două rînduri vecine dau diferențele energiilor nivelelor de vibrație în starea electronică excitată. În general, spectrul este relativ complicat (fig. XXIX—1), dar analiza sa permite să se determine frecvențele de vibrație (tabloul XXIX—1), constantele de anarmonicitate și, cu oarecare dificultate, energiile de disociere ale moleculelor aflate la nivelele respective de energie.

Distribuția intensității în aceste sisteme de benzi se obține utilizînd principiul lui Franck și Condon: tranzițiile cele mai probabile între două



XXIX—1. — Complementul de vibrație în spectrul electronic al moleculei biatomice. *a*) cazul general ; *b*) seria transversală ; *c*) seria longitudinală.

stări electronice sînt cele pentru care distanța internucleară rămîne constantă. Justificarea acestui principiu constă în faptul că electronii sînt mult mai mobili în comparație cu nucleele și în intervalul de timp foarte scurt cît este necesar pentru a se produce tranziția electronică se pot considera nucleele ca rămînînd în poziții fixe (ceea ce în diagramele energie potențială/distanță internucleară este reprezentat în figura XXIX—2*a* prin dreapta paralelă cu ordonata). Diferitele situații care se întîlnesc experimental sînt reprezentate în XXIX—2 *b—d*. Cazul *b*, cu cele două curbe de



XXIX—2. — Tranziție probabilă conform principiului Franck-Condon (*a*); tranziții în cazul unor curbe potențiale cu valori diferite ale distanței internucleare de echilibru și repartiția intensității în spectru (*b, c, d*) ; parabola lui Condon (*e*) —la o valoare v' (de ex. v'_a) corespund două valori v'' și la v'_b, două valori v'.

potențial asemănătoare și cu minim la aceeași valoare r, este întîlnit rar. El conduce la tranziții probabile între nivele de vibrație cu aceleași valori v' și v''; cu cît $\Delta v = v' - v''$ crește, probabilitatea tranzițiilor scade. Deci, cel mai intens grup de benzi corespunde la $\Delta v = 0$, mai slabe sînt cele ce corespund la $\Delta v = \pm 1$, și mai slabe la $\Delta v = \pm 2$. În figura XXIX—2*b*,*c*,*d*, sînt reprezentate și intensitățile relative, cu precizarea unor linii din banda de vibrație a spectrului electronic. Unind punctele de probabilitate maximă dintr-o schemă Deslandres se obține parabola lui Condon, care este cu atît mai strînsă cu cît curbele potențiale sînt mai puțin deplasate relativ; la limită[1]), devine o dreaptă. Principiul lui Franck și Condon determină caracterul general al distribuției intensităților în cadrul benzilor, însă între ele benzile pot fi considerabil de diferite ca intensitate.

3. STRUCTURA DE ROTAȚIE A BENZILOR DIN SPECTRUL ELECTRONIC AL MOLECULEI BIATOMICE

Structura de rotație a benzilor din spectrul electronic conduce la multitudinea de linii ce însoțește partea de vibrație a spectrului electronic al moleculei. Spre deosebire de tranzițiile între nivelele de vibrație, structura de rotație depinde de proprietățile de simetrie ale stărilor electronice care se combină. Ca și în cazul anterior, al tranzițiilor între nivelele de vibrație, constantele caracteristice gradului de libertate respectiv sînt puternic influențate în urma trecerii moleculei de la o stare electronică la alta, parametrii moleculari sînt modificați; astfel momentul de inerție, care este cuprins în expresia constantei de rotație, este modificat considerabil și de aceea, în descrierea benzilor de rotație ale spectrului electronic se consideră constantele de rotație B diferite între cele două stări implicate în tranziție. Modificarea distanței internucleare r în urma tranziției și anume de cele mai multe ori creșterea sa duce la mărirea momentului de inerție al moleculei și la micșorarea constantei de rotație B fără a fi exclus și cazul scăderii sale. De asemenea B depinde și de starea de vibrație a moleculei.

Grupînd în modul următor primii termeni din relația (XXIX, 1—1) se obține: $E_e + E_v = E_0$ și notînd:

$$E_r = B_v J(J+1),$$

în care se menționează dependența și de numărul cuantic de vibrație se obține:

$$\nu = \nu_0 + B'_{v'} J'(J'+1) - B''_{v''} J''(J''+1).$$

Regula de selecție care operează în cazul tranzițiilor între subnivelele de rotație este:

$$\Delta J = \pm 1, 0,$$

---

[1]) În general, în cazul curbelor de potențial situate una sub alta, parabola devine o dreaptă, iar cazul $\Delta v = 0$ corespunde și la aceeași formă a curbelor.

astfel încît se obţin trei ramuri ale complementului de rotaţie :

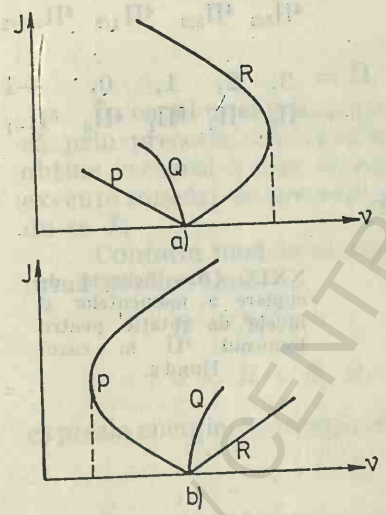
Ramura pozitivă $R: \Delta J = J' - J'' = 1;\ \nu = \nu_0 + (B' + B'')J' + (B' - B'')J'^2.$

Ramura negativă $P: \Delta J = J' - J'' = -1;\ \nu = \nu_0 - (B' + B'')J'' + (B' - B'')J''^2.$

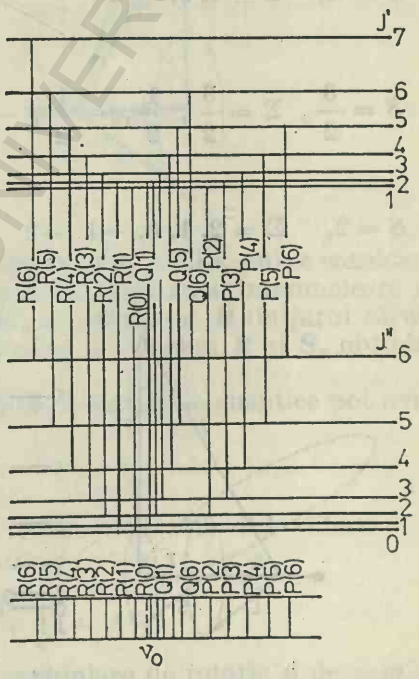
Ramura de nul $Q: \Delta J = J' - J'' = 0;\ \nu = \nu_0 + (B' - B'')J'(J' + 1).$

În cazul spectrului electronic diferenţa $B' - B''$ poate avea valori importante.

Reprezentarea grafică a dependenţei frecvenţei ν de valorile numărului cuantic J constituie diagrama lui Fortrat (fig. XXIX—3) şi după cum $B' - B'' \lessgtr 0$ se obţine o bandă cu capul spre λ mic (violet) şi estompată spre λ mare (roşu) sau reciproc. Figura XXIX—4 prezintă tranziţiile între nivelele de rotaţie şi reprezentarea spectrului.



XXIX — 3. — Diagrama Fortrat în cazurile $B' < B''$ (a) şi $B' > B''$ (b).



XXIX—4. — Complementul de rotaţie din spectrul electronic al moleculei biatomice.

Studiul părţii de rotaţie din spectrul electronic ridică problema interacţiei dintre mişcarea electronică şi cea de rotaţie. Vom considera această interacţie prin intermediul cuplajului dintre momentele electronic şi de rotaţie. Se definesc două cazuri extreme, a şi b, (numite cazuri Hund) după cum despicarea de multipleţi condiţionată de interacţia spin-orbită este mare sau mică în raport cu separarea nivelelor de rotaţie.

În cazul a, interacţia spin-orbită fiind importantă, ea se analizează în primul rînd, întrucît duce la despicarea nivelului definit prin Λ în

$2S+1$ subnivele ale suplimentului de energie de interacție, caracterizate prin valori Ω diferite [1]):

$$E_\Omega = A\,\Lambda\,\Sigma,$$

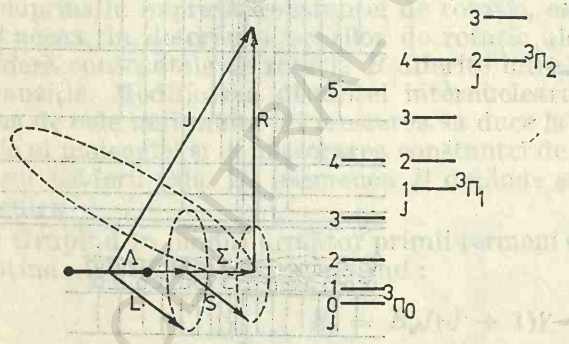
în care A reprezintă factorul molecular al despicării de multipleți. Nivelele de energie sînt echidistante și dublu degenerate. Efectuînd însumarea conform modelului vectorial, valorile posibile pentru Ω în cazul $\Lambda = 1$ sînt următoarele, notînd și stările moleculare respective:

$S = \frac{1}{2}$, $\Sigma = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $\qquad$ $\Omega = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ $\qquad$ $^2\Pi_{3/2}$ $^2\Pi_{1/2}$

$S = 1$, $\Sigma = 1, 0, -1$ $\qquad$ $\Omega = 2, 1, 0$ $\qquad$ $^3\Pi_2$ $^3\Pi_1$ $^3\Pi_0$

$S = \frac{3}{2}$, $\Sigma = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ $\qquad$ $\Omega = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $\qquad$ $^4\Pi_{5/2}$ $^4\Pi_{3/2}$ $^4\Pi_{1/2}$ $^4\Pi_{-1/2}$

$S = 2$, $\Sigma = 2, 1, 0, -1, -2$ $\qquad$ $\Omega = 3, 2, 1, 0, -1$ $\qquad$ $^5\Pi_3$ $^5\Pi_2$ $^5\Pi_1$ $^5\Pi_0$ $^5\Pi_{-1}$



XXIX — 5. — Schema de cuplare a momentelor și nivele de rotație pentru termenul $^3\Pi$ în cazul Hund a.

Momentele electronice orbital și de spin execută o mișcare de precesie în jurul axei internucleare, rezultînd momentul unghiular Ω din însumarea momentelor Λ și Σ; evident Ω este orientat în lungul axei internucleare și se compune cu momentul unghiular de rotație $\boldsymbol{R}$, perpendicular pe această axă, rezultînd momentul unghiular total $\boldsymbol{J} \cdot \Omega$ și $\boldsymbol{R}$ efectuează mișcări de precesie în jurul vectorului $\boldsymbol{J}$:

$$\boldsymbol{J} = \sqrt{J(J+1)}\,\frac{h}{2\pi}.$$

[1]) Vol. I, 1, p. 388 și următoarele.

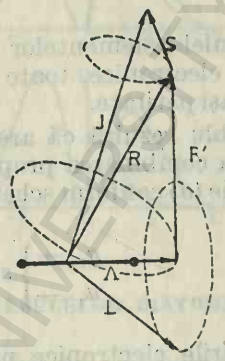
Numărul cuantic J poate lua valorile (dacă $\Omega < 0$, se folosește $|\Omega|$:

$$J = \Omega,\ \Omega + 1,\ \Omega + 2, \ldots,$$

iar energia de rotație are expresia :

$$E_r = B[J(J+1) - \Omega^2].$$

Figura XXIX—5 prezintă schema nivelelor de rotație pentru termenul $^3\Pi$ în cazul Hund a.



XXIX — 6. — Schema de cuplare a momentelor în cazul Hund b.

În cazul unei interacții slabe spin-orbită (fig. XXIX—6) se consideră că prin precesia momentului unghiular $\boldsymbol{L}$ în jurul axei internucleare se obține vectorul Λ care se cuplează cu $\boldsymbol{R}'$, obținîndu-se $\boldsymbol{R}$ (în jurul căruia execută mișcări de precesie Λ și $\boldsymbol{R}'$). Similar se compun $\boldsymbol{R}$ și $\boldsymbol{S}$, obținîndu-se $\boldsymbol{J}$.

Conform modelului vectorial, rezultă că numerele cuantice pot avea următoarele valori :

$$R = \Lambda,\ \Lambda + 1,\ \Lambda + 2, \ldots$$

$$J = R + S,\ R + S - 1, \ldots, |R - S| \quad (2s + 1 \text{ valori})$$

expresia energiei de rotație fiind :

$$E_r = B[R(R+1) - \Lambda^2]$$

În urma interacției momentelor unghiulare de rotație și de spin, la o valoare dată pentru R energia este funcție de J și fiecare nivel se despică în $2s + 1$ subnivele.

Aceste două cazuri extreme de cuplare servesc ca bază pentru a se explica variatele situații întîlnite experimental, cazuri intermediare de cuplaj care duc la diverse despicări observate în spectre.

Proprietățile de simetrie prezintă o deosebită importanță în studiul structurii nivelelor de rotație, la considerarea interacțiunii rotației moleculei cu mișcarea electronilor.

La reflectarea într-un plan care trece prin axa internucleară nivelele Σ pot fi atît pozitive cît și negative iar celelalte nivele (Π, Δ etc.) sînt dublu degenerate.

Nivelele de rotaţie se pot împărţi şi ele în pozitive şi negative la operaţia de inversiune în raport cu centrul de simetrie al moleculei. Nivelele consecutive de rotaţie sînt de simetrie opusă iar în cazul rotaţiei pure sînt pozitive cele ce corespund la număr cuantic par de rotaţie şi negative celelalte.

În analiza structurii nivelelor de rotaţie a stării electronice se ţine seama de ambii factori enumeraţi. Astfel, în cazul stărilor Σ^+ nivelele de rotaţie cu R par sînt pozitive iar cele R impar, negative. În cazul stărilor Σ^- situaţia se prezintă invers, cele cu R par sînt negative şi cu R impar, pozitive.

La moleculele elementelor paritatea nivelelor este determinată de paritatea stării electronice, toate nivelele de rotaţie ale unei stări electronice avînd aceeaşi paritate.

În ansamblu rezultă că are loc o alternare a nivelelor simetrice şi antisimetrice (la combinarea proprietăţilor g, u şi $+$, $-$ se obţine simetrie (s) şi antisimetrie (a) conform schemei :

$$\left.\begin{matrix} g, & + \\ u, & - \end{matrix}\right\} s \qquad \left.\begin{matrix} g, & - \\ u, & + \end{matrix}\right\} a$$

deoarece la stările electronice pare (g) nivelele pozitive sînt simetrice şi cele negative antisimetrice şi reciproc în cazul stărilor electronice impare (u).

Aceste consideraţii asupra simetriei stărilor care intervin în spectrul electronic al moleculei biatomice sînt utile în analiza regulilor de selecţie în cazul radiaţiei de dipol şi descrierea tipurilor de tranziţii electronice.

Modificarea momentului unghiular total al moleculei J se face, în urma tranziţiei, respectîndu-se regula de selecţie : $\Delta J = \pm 1{,}0$, cu interdicţia $J' = 0 \to J'' = 0$. În cazul Hund b intervine $\Delta R = \pm 1{,}0$ concomitent cu regula anterioară, iar cînd pentru caracterizarea nivelelor sînt necesare J şi R, denumirea de bandă R, Q, P se dă în legătură cu variaţia $\Delta R = 1,\ 0,\ -1$. Proprietăţile de simetrie conduc la regula $+ \leftrightarrow -$ (deci sînt interzise tranziţii între stări de aceeaşi simetrie) şi, la moleculele care au centru de simetrie : $g \leftrightarrow u$ precum şi $s \leftrightarrow s$, $a \leftrightarrow a$. Regula de selecţie a numărului cuantic Λ este de asemenea $\Delta\Lambda = \pm 1{,}0$ fiind definite 3 tipuri de tranziţii :

tipul I tranziţii : $\Sigma - \Sigma$; $\Delta\Lambda = 0$ şi $\Lambda = 0$

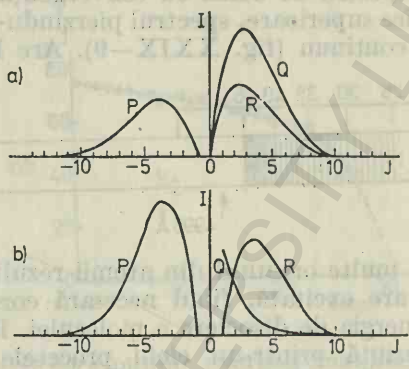
tipul II tranziţii : $\Sigma - \Pi$; $\Pi - \Delta \ldots$; $|\Delta\Lambda| = 1$

tipul III tranziţii : $\Pi - \Pi$, $\Delta - \Delta \ldots$; $\Delta\Lambda = 0$ şi $\Lambda \neq 0$

cu precizarea suplimentară, în cazul I, că sînt permise tranziţiile $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ şi $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$. Structura de rotaţie diferă între cele trei tipuri de tranziţii ; astfel tranziţiile $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ nu conduc la banda Q, tranziţiile de tipul II prezintă aceeaşi distribuţie a intensităţii liniilor în banda Q ca şi în benzile R şi P (cu maxim) (fig. XXIX—7 a) iar ultimul caz, mai ales pentru tranziţii $\Pi \leftrightarrow \Pi$, ramura Q este slabă şi descreşte continuu ca intensitate odată cu creşterea numărului cuantic, fără a prezenta un maxim (fig. XXIX—7 *b*).

Regula de selecție de spin este, ca și în cazul atomilor, $\Delta S = 0$.

Interpretarea diferitelor rezultate experimentale se face ținînd seama de regulile de selecție expuse mai sus precum și de unele particularități ale sistemelor studiate [1]).

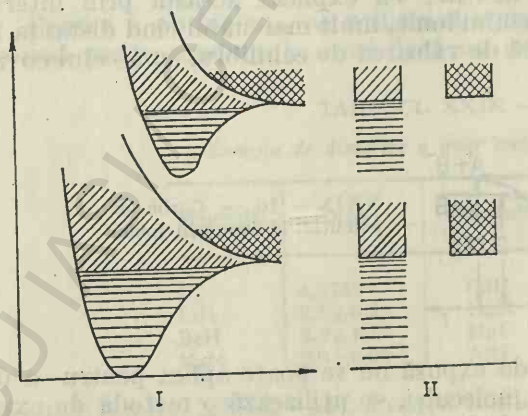


XXIX—7. — Distribuția intensităților în complementul de rotație la tranziția între nivele electronice în cazurile : *a*) $\Delta\Lambda = \pm 1$; *b*) $\Delta\Lambda = 0$ $(\Lambda \neq 0)$.

4. SPECTRELE CONTINUE ALE MOLECULELOR BIATOMICE

Spectrele continue emise sau absorbite de moleculele biatomice se datoresc tranzițiilor în care este implicată cel puțin o stare care prezintă o succesiune continuă a nivelelor de energie. Dacă la atomi spectrul continuu este adiacent limitelor de ionizare, la molecula biatomică el este adiacent atît limitelor de ionizare a moleculei cît și celor de disociere a acesteia în atomi.

În diagrama energie-distanță internucleară, curba funcției liante, prezentînd minim, corespunde nivelelor discrete de energie pînă în domeniul distanțelor internucleare mari, iar ramura continuu scăzătoare, reprezentarea funcției antiliante, are o succesiune continuă de nivele. Situația se repetă pentru molecula în stări excitate (fig. XXIX—8).

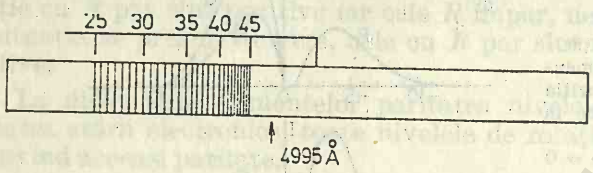


XXIX — 8. — Diagramele energiilor potențiale (*I*) și nivelelor de energie (*II*) în cazul stărilor stabile și nestabile la apariția spectrelor continue. Prin haşurare încrucișată se marchează regiunea de continuuri adiacente, corespunzînd la curbele de atracție și de respingere.

[1]) G. Herzberg, op.cit., vol. I, cap. IV—V.

Distribuţia intensităţilor în spectrele continue respectă principiul Franck-Condon.

În cazul absorbţiei de cuante de energie, molecula trece, de ex., de pe nivelul electronic de vibraţie fundamental pe nivele superioare; se obţine un spectru de benzi cu convergenţă către limita de disociere a stării electronice superioare, spectrul pierzîndu-şi structura fină şi trecînd într-un spectru continuu (fig. XXIX—9). Are loc procesul de fotodisociere; de



XXIX—9. — Regiunea de convergenţă în spectrul iodului.

cele mai multe ori unul din atomii rezultaţi în urma fotodisocierii se află într-o stare excitată, fiind necesară corectarea rezultatelor pentru a se obţine energia de disociere a moleculei. De ex., în cazul moleculei de iod, se reprezintă printr-un ciclu procesele ce intervin la fotodisocierea: $I_2 + h\nu = I + I^*$

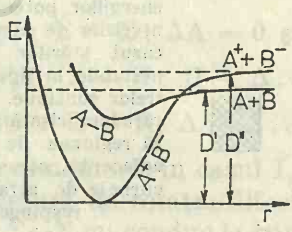
$$\begin{array}{ccc} I_2 & \xrightarrow{D} & I + I \\ \downarrow{\scriptstyle h\nu^M} & & \downarrow{\scriptstyle h\nu^a} \\ I_2^* & \xrightarrow[D']{} & I^* + I \end{array}$$

Convergenţa se observă la $\lambda = 4\,995$ Å, iar energia de disociere a moleculei din starea fundamentală se obţine din relaţia:

$$D = D' - h\nu^a + h\nu^M = 34{,}2 \text{ kcal/mol},$$

în bun acord cu datele termochimice. Determinarea energiei de disociere pe cale spectrografică constituie o importantă aplicaţie a acestor studii.

La studiul fotodisocierii unui compus ionic, se observă că se obţin atomii respectivi în stare neutră; s-a explicat aceasta prin intersecţia curbei de potenţial a compusului ionic, mult mai stabil cînd distanţa internucleară nu e prea depărtată de valoarea de echilibru, cu a celui covalent. (fig. XXIX—10).

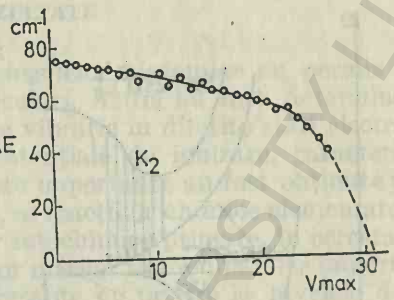


XXIX — 10. — Curbe de potenţial la compuşii ionici

În cazul în care metoda expusă nu se poate aplica pentru a determina energia de disociere a moleculei, se utilizează o metodă de extrapolare bazată pe observaţia că, la limită, nivelele de energie vibraţională ale moleculei se suprapun cînd se ajunge la disociere.

Utilizînd relaţia cunoscută a energiei oscilatorului anarmonic:

$$E_v = h\nu\left(v+\frac{1}{2}\right) - h\nu x\left(v+\frac{1}{2}\right)^2$$



XXIX—11. — Metoda extrapolării liniare.

şi faptul că energia de disociere D corespunde energiei maxime de vibraţie, vom pune condiţia ca energia a două nivele succesive să fie egală:

$$\Delta E = h\nu\left(v+\frac{3}{2}\right) - h\nu x\left(v+\frac{3}{2}\right)^2 - h\nu\left(v+\frac{1}{2}\right) + h\nu x\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 = 0,$$

de unde se obţine imediat:

$$v_{max} = \frac{\nu}{2x\nu}$$

Introducînd v_{max} în expresia energiei de vibraţie, se obţine energia de disociere:

$$D = h\nu\left(\frac{\nu}{2x\nu}+\frac{1}{2}\right) + h\nu x\left(\frac{\nu}{2x\nu}+\frac{1}{2}\right)^2 \simeq \frac{h\nu^2}{4x\nu}.$$

Pentru a obţine v_{max} se utilizează o metodă de extrapolare liniară care însă poate conduce la erori dacă nu este aplicată cu atenţie (cazul moleculei K_2, fig. XXIX—11). Pentru numeroase molecule biatomice s-a determinat energia de disociere pe cale spectrală (tab. XXIX—2), obţinîndu-se rezultate în acord cu valorile determinate pe alte căi.

TABLOUL XXIX — 2

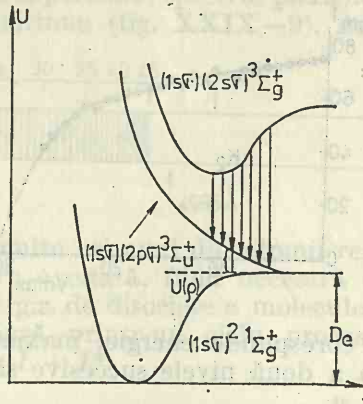
Energia de disociere a unor molecule biatomice

Molecula	D(eV)	Molecula	D(eV)
H_2	4,4763	CdH	0,678
LiH	2,5±0,2	HgH	0,372
BeH	2,3±0,3	HgI	0,32±0,05
MgH	2,0±0,05	AlH	2,9 ±0,2

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

A fost studiat pe cale spectroscopică şi procesul invers disocierii, care conduce la formarea moleculei şi emisia de radiaţie : recombinarea radiativă. Acest proces are probabilitate mică.

Spectre continue de emisie se obţin în urma tranziţiilor de pe nivele superioare discrete pe nivele inferioare continue. În cazul hidrogenului,



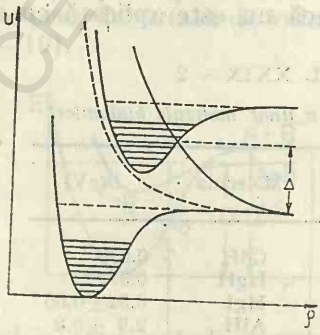
XXIX — 12. — Diagrama de emisie a spectrului continuu al moleculei de hidrogen.

excitat în procesul $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^+$ (fig. XXIX—12) această emisie continuă rezultă în urma tranziţiei

$$^3\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_u^+ + h\nu$$

şi se utilizează în izvoarele spectrale de radiaţie continuă în domeniul ultraviolet.

Între anumite stări, în condiţii care permit interacţia lor, se pot produce deplasări ale nivelelor de energie, modificări ale intensităţii liniilor spectrale şi uneori chiar dispariţia structurii lor de vibraţie. Aceste interacţii se supun unor reguli de selecţie şi sînt importante atunci cînd au loc între nivele discrete şi nivele continue care se află în apropierea limitelor de disociere ; se poate produce o tranziţie neradiativă din starea discretă în cea continuă, avînd loc disocierea moleculei. Fenomenul se numeşte pre-



XXIX—13. — Schema predisocierii.

disociere şi se produce (fig. XXIX—13) în urma intersecţiei curbelor potenţiale liantă şi antiliantă a două stări diferite (este posibil şi cazul în care curba antiliantă se găseşte foarte aproape de cea liantă a unei stări electro-

nice superioare). Predisocierea are ca efect micşorarea timpului de viaţă al moleculei în starea excitată. Menţionăm că a fost pus în evidenţă şi un proces de predisociere prin rotaţie.

5. REZULTATE

Spectrele electronice ale moleculelor biatomice au permis determinarea a numeroşi parametri moleculari. Astfel au fost determinate constante ale mişcărilor de rotaţie şi de vibraţie în diferite stări electronice ale moleculei, energii de disociere, potenţiale de ionizare, caracteristici ale proceselor de ciocnire etc. Rezultate importante au fost obţinute pe această cale în studiul radicalilor liberi, al reacţiilor chimice elementare în gaze, a chemiluminescenţei şi proceselor fotochimice primare, în cercetarea echilibrului chimic şi determinarea unor mărimi termodinamice importante.

Rezultate deosebit de interesante cu privire la nivelele de energie ale electronilor din straturile interioare ale atomilor din molecule au fost obţinute în ultimii ani prin dezvoltarea unei tehnici spectrale bazată pe determinarea energiei de ionizare a moleculelor. În principiu se utilizează o radiaţie monocromatică din domeniul ultraviolet îndepărtat (de ex. radiaţia heliului cu $\lambda=584$Å, tehnică numită spectroscopie fotoelectronică) sau al razelor X (tehnica ESCA, spectroscopia electronică pentru analiza chimică) cu care se iradiază substanţa cercetată şi se determină energia cinetică a electronilor eliminaţi. Diferenţa între energia cuantei incidente şi cea a electronilor dizlocaţi în urma procesului de ionizare în profunzime a atomilor este caracteristică nivelului de energie al acestor electroni şi înconjurării chimice a atomilor în moleculă şi cristal, straturile cercetate fiind foarte subţiri. Se defineşte astfel o deplasare analogă celei din spectrometria RMN, care dă numeroase informaţii cu privire la natura şi intensitatea interacţiilor dintre atomi.

Capitolul XXX

SPECTRUL ELECTRONIC AL MOLECULEI POLIATOMICE

Spectrul electronic al moleculelor poliatomice prezintă o mare diversitate de fenomene asociate absorbţiei şi emisiei de energie radiantă în domeniul vizibil şi ultraviolet al spectrului [1]). Interpretarea rezultatelor se poate face numai în strînsă legătură cu calculul nivelelor de energie ale electronilor în molecule, acest domeniu fiind amplu dezvoltat în cadrul chimiei cuantice.

1. TRANZIŢII ÎNTRE NIVELELE ELECTRONICE

Spectrele electronice ale moleculelor se datoresc absorbţiei de energie, avînd drept rezultat tranziţia unui electron pe un nivel energetic superior. Tranziţiile pot fi clasificate din diferite puncte de vedere; deoarece însă cele în care intervin electronii π au fost deosebit de amplu studiate, ne vom referi mai cu seamă la acestea.

Mulliken a propus ca tranziţiile în care numărul cuantic principal al electronului care efectuează tranziţia nu se schimbă să fie notate $N \to V_1$, $N \to V_2$, ..., N reprezentînd starea fundamentală, iar $V_1, V_2, \ldots$ stări excitate în ordinea creşterii energiei. În afară de tranziţiile între nivelele $\pi \to \pi^*$ şi cele $\sigma \to \sigma^*$ (care duc la benzi de absorbţie în ultravioletul îndepărtat), se mai pun în evidenţă tranziţii între electronii n (neparticipanţi la legături chimice) şi nivelele $\pi^* : n \to \pi^*$ (care apar la lungimi de undă mai mari decît cele $\pi \to \pi^*$), notate $N \to Q$ [2]). Cînd însă electronul îşi schimbă numărul cuantic principal în cursul tranziţiei, el ajunge la nivele înalte de energie, la care restul moleculei acţionează asupra sa ca un atom; stările succesive de energie corespund unei serii Rydberg a cărei convergenţă reprezintă potenţialul de ionizare. Tranziţiile se notează $N \to R$. Alte notaţii şi nomenclaturi au dat în această problemă Clar, Platt şi alţi cercetători.

În general, tranziţiile între diferitele nivele de energie electronică ale moleculei sînt supuse unor reguli de selecţie: dacă ψ_e' şi ψ_e'' sînt funcţiile proprii electronice în starea superioară şi, respectiv inferioară (ambele

---

[1]) G. Herzberg, op. cit., vol. III.

[2]) Au fost observate şi tranziţii $n \to \sigma^*$, situate la lungimi de undă mai mici decît cele $n \to \pi^*$.

nedegenerate), tranziția de dipol electric este permisă dacă, și numai dacă, elementul de matrice

$$R_{e'e''} = \int \overset{*}{\psi}_{e'} \boldsymbol{M} \psi_{e''} \, \mathrm{d}\tau_e \qquad \text{(XXX, 1 — 1)}$$

este diferit de zero, $\boldsymbol{M}$ fiind vectorul moment de dipol electric, ale cărui componente sînt $\sum_i e_i x_i$, $\sum_i e_i y_i$, $\sum_i e_i z_i$. Ca și în analiza efectuată asupra tranzițiilor de vibrație, condiția ca $R_{e'e''}$ să fie diferit de zero este ca integrandul să fie total simetric deci la stări nedegenerate, cel puțin pentru una din proiecțiile vectorului $\boldsymbol{M}$ produsul $\psi_{e'} \psi_{e''}$ să aparțină la aceeași specie de simetrie ca una din componentele acestui vector $\boldsymbol{M}$. Se demonstrează că această condiție (în termenii teoriei grupurilor ea se scrie $\Gamma(\psi_{e'}) \times (\Gamma_{e''}) \times \times \Gamma(u) =$ total simetric)[1] este generală, aplicîndu-se și în cazul funcțiilor degenerate. Analog cu cazul spectrului de vibrație, deoarece starea electronică fundamentală este total simetrică, tranziția este permisă dacă starea superioară are aceeași simetrie ca cel puțin una din componentele momentului de dipol.

Într-o abordare mai puțin simplificată sînt de luat în considerare și mișcările nucleelor. Neglijînd rotația moleculei, funcția totală se va scrie conform aproximației Born-Oppenheimer :[2]

$$\psi_{ev} = \psi_e(q, Q) \, \psi_v(Q), \qquad \text{(XXX, 1—2)}$$

în care q reprezintă ansamblul coordonatelor electronice și Q a celor de vibrație. Se pune în acest fel în evidență prin funcția ψ_{ev}, interacția vibronică.

Fie descompus momentul de dipol într-un moment datorat electronilor și un altul datorat nucleelor :

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}_e + \boldsymbol{M}_n. \qquad \text{(XXX, 1 — 3)}$$

Pentru stări nedegenerate, momentul de tranziție este :

$$R_{e'v'e''v''} = \int \psi'_{ev} \boldsymbol{M} \psi''_{ev} \, \mathrm{d}\tau_{ev} = \int \overset{*}{\psi}'_v \psi''_v \, \mathrm{d}\tau_v \int \overset{*}{\psi}'_e \boldsymbol{M}_e \psi''_e \, \mathrm{d}\tau_e + \qquad \text{(XXX, 1—4)}$$

$$+ \int \overset{*}{\psi}'_v \boldsymbol{M}_n \psi''_v \, \mathrm{d}\tau_v \int \overset{*}{\psi}'_e \psi''_e \, \mathrm{d}\tau_e.$$

Într-o aproximație simplificatoare se consideră funcțiile de undă electronice mutual ortogonale și deci

$$R_{e'v'e''v''} = \int \overset{*}{\psi}'_v \psi''_v \, \mathrm{d}\tau_v \int \overset{*}{\psi}'_e \boldsymbol{M}_e \psi''_e \, \mathrm{d}\tau_e \qquad \text{(XXX, 1—5)}$$

în care a doua integrală reprezintă elementul de matrice a momentului de dipol electric pentru o configurație nucleară dată :

$$R_{e'e''}(Q) = \int \overset{*}{\psi}'_e(q, Q) \, \boldsymbol{M}_e \psi''_e(q, Q) \, \mathrm{d}\tau_e. \qquad \text{(XXX, 1—6)}$$

[1] u reprezintă una din coordonate.
[2] Vol. I, 1.

Deoarece R variază puțin cu Q, se poate neglija interacția vibronică și se obține :

$$R_{e'e''}(Q_0) = \int \overset{*}{\psi}'_e(q, Q_0)\, M_e \psi''_e(q, Q_0)\, \mathrm{d}\tau_e, \qquad \text{(XXX, 1—7)}$$

în care Q_0 corespunde aproape configurației de echilibru a nucleelor într-una din cele două stări electronice. Relația (XXX, 1—5) se poate scrie :

$$R_{e'e''v'v''} = R_{e'e''}(Q_0) \int \overset{*}{\psi}'_v \psi_v \, \mathrm{d}\tau_v, \qquad \text{(XXX, 1—8)}$$

deci probabilitatea de tranziție, proporțională cu pătratul funcției R, depinde de un factor care este funcție numai de mișcarea nucleelor și un altul numai de cea a electronilor ; regula de selecție dată pentru nucleele fixe este valabilă și pentru cazul vibrației moleculei. În cazul cînd în starea superioară și în cea inferioară de energie molecula are geometrii diferite, este necesară o analiză a tranziției, bazată pe elementele comune de simetrie.

Regula de selecție a spinului electronic

$$\Delta S = 0 \qquad \text{(XXX, 1—9)}$$

arată că numai stări cu aceeași multiplicitate se combină între ele. Se întîlnesc însă și cazuri de intercombinare (de ex. în cazul tranzițiilor care conduc la benzi singlet-triplet).

Regulile de selecție anterioare pot fi utilizate pentru a examina condițiile de producere și a altor tipuri de tranziții cum sînt cele de dipol magnetic și cuadrupol electric. De asemenea, pentru a se explica unele observații, pe lîngă interacția vibronică, a cărei regulă de selecție este $R_{e'v'e''v''} \neq \neq 0$, se ține seama și de interacția cu rotația moleculei, funcția de undă fiind în acest caz $\psi = \psi_{ev}\psi_r$, însă interacția rotație-electronic este slabă.

2. STRUCTURA VIBRAȚIONALĂ A TRANZIȚIILOR ELECTRONICE

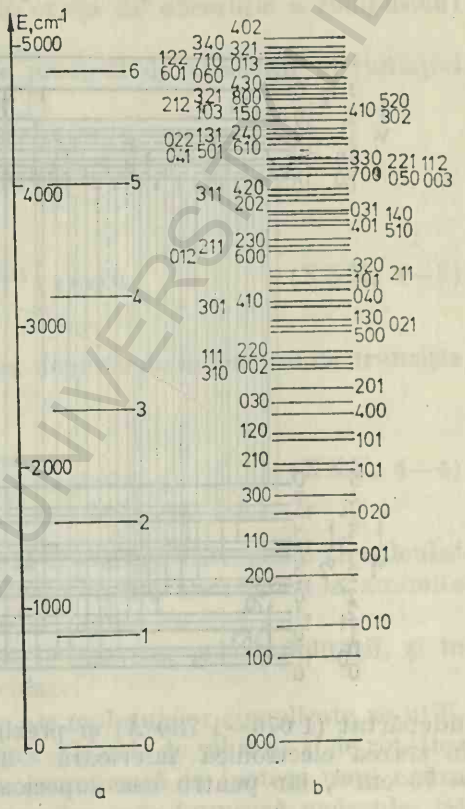
Tranziția electronică este însoțită de modificări ale energiilor de vibrație și de rotație ; numărul tranzițiilor de vibrație și de rotație este mult mai mare decît în cazul moleculei biatomice și crește odată cu numărul de atomi din moleculă (mai ales numărul vibrațiilor, dat de relația $3n-6$). Figura XXX — 1 arată că începînd chiar cu molecula triatomică, numărul nivelelor de vibrație se mărește repede, numărul nivelelor puternic excitate devine mare. La molecule cu mai mulți atomi, aceste nivele sînt încă mai dense. Odată cu tranziția electronică are loc combinarea a două asemenea ansamble de nivele de vibrație (tranzițiile au loc cu probabilități diferite, totuși rămîn foarte numeroase). Nivelele de energie de rotație sporesc gruparea densă a nivelelor și posibilitățile multiple de tranziție, cu suprapuneri între grupările de nivele care face ca structura fină de rotație

să mai poată fi observată doar în cazuri simple. Relativ mai simplă se prezintă situaţia la moleculele liniare, unde structura de rotaţie este analogă celei a moleculelor biatomice. Un fapt care complică analiza spectrelor este interacţia mişcărilor de vibraţie şi de rotaţie.

Rezultatul acestei îndesiri şi suprapuneri de nivele este dispariţia, la moleculele mai complicate, a structurii de bandă şi înlocuirea ei cu o regiune lată de absorbţie, în care se disting unele maxime. Spectrul electronic devine, la aceşti compuşi, mai puţin precizat în raport cu particularităţile de structură ale moleculei. La temperaturi joase se pot totuşi observa, în unele cazuri, spectre discrete în locul benzilor largi continue de absorbţie.

Metodele chimiei cuantice permit calculul nivelelor de energie şi al probabilităţilor de tranziţie, rezultatele fiind în bun acord cu datele experimentale.

În cazul moleculelor mici s-au putut efectua analize ale sistemelor de benzi, s-au determinat progresii şi s-au întocmit tabele Deslandres, s-au determinat secvenţe corespunzînd la condiţia $\Delta v = 0, \pm 1 \ldots$



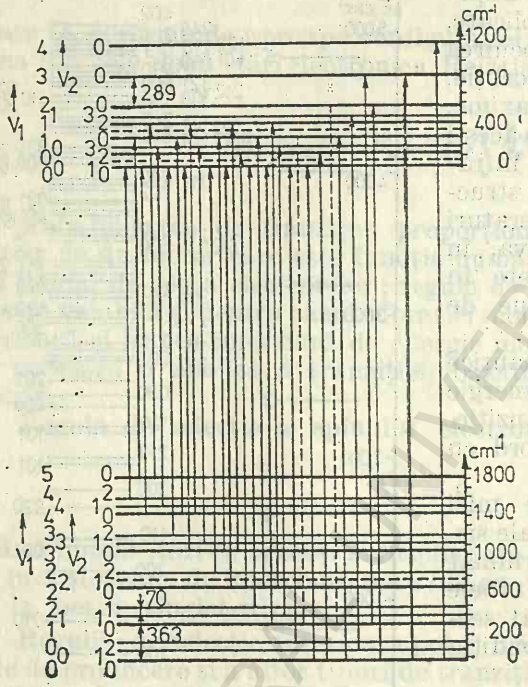
XXX — 1. — Nivele de energie de vibraţie, presupusă armonică, în cazul unei molecule biatomice (*a*) şi dispunerea lor tot mai densă în cazul unei molecule triatomice (*b*).

3. APLICAREA PRINCIPIULUI FRANCK-CONDON

Bazat pe deosebirea de comportare la mişcarea nucleelor şi electronilor, principiul Franck-Condon se generalizează la cazul moleculelor poliatomice. Păstrîndu-şi poziţiile în cursul tranziţiei electronice, nucleele păstrează de fapt simetria moleculei. De importanţă deosebită este cazul în care configuraţia stării iniţiale este total simetrică, corespunzînd simetriei configuraţiei normale. Aceasta se produce dacă molecula absoarbe fie din starea vibraţională de zero, fie atunci cînd sînt excitate grade de libertate de vibraţie total simetrice. Cele mai probabile în situaţia expusă sînt tranziţiile care păstrează distanţele dintre nuclee, păstrînd simetria moleculei. Situaţia este mai complicată în cazul vibraţiilor parţial simetrice şi pentru analiza cazurilor se construiesc suprafeţele de energie potenţială pentru diferite vibraţii ale moleculei. De asemenea se poate ca în urma excitării moleculei să aibă loc schimbarea simetriei configuraţiei ei

de echilibru, ceea ce face posibile mai multe tranziții. Conform principiului Franck-Condon, se pot produce tranziții pentru care elementele de simetrie ale vibrațiilor în cele două stări care se combină sînt aceleași.

Un exemplu de structură de vibrație analizată este cea dată în figura XXX — 2, în cazul $HgCl_2$ la care spectrul electronic apare în ultravioletul



XXX—2. — Schema tranzițiilor între nivele de vibrație a două stări electronice la clorura mercurică.

îndepărtat (1 670—1 739 Å) și prezintă sisteme caracteristice de benzi. În starea electronică inferioară s-a găsit că $\tilde{\nu}_1'' = 365$ cm^{-1} și $\tilde{\nu}_2'' = 70$ cm^{-1}, iar pentru cea superioară $\tilde{\nu}_1' = 289$ cm^{-1} și $\tilde{\nu}_2' = 65$ cm^{-1}.

4. SPECTRELE DE ABSORBȚIE ALE MOLECULELOR COMPLICATE

Cercetarea spectrelor moleculelor complicate, la care suprapunerea nivelelor face să apară în spectru regiuni de absorbție continuă, se face aplicînd legea lui Lambert-Beer. La parcurgerea unui strat infinit de subțire de materie o radiație monocromatică are intensitatea slăbită conform ecuației diferențiale:

$$-\mathrm{d}I = k\,J\,p\,\mathrm{d}x,$$

în care p reprezintă presiunea gazului a cărui absorbție se studiază.

Integrînd se obține relația exponențială:

$$I = I_0\,\mathrm{e}^{-kpl}, \qquad \text{(XXX, 4—1)}$$

în care, pentru a fi folosită în cazul soluțiilor se introduce concentrația soluției:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon c l}. \qquad \text{(XXX, 4—2)}$$

Reprezentarea $K(\nu)$ și $\varepsilon(\nu)$ constituie curba de absorbție a compusului studiat.

În studiul fenomenelor legate de procesul de absorbție al radiației se introduce tăria (forța) oscilatorilor f:

$$f = \frac{mc}{\pi e} \int k(\nu)\, d\nu$$

sau încă

$$f = 18{,}9 \cdot 10^{-11} \int \varepsilon(\nu)\, d\nu. \qquad \text{(XXX, 4—3)}$$

Teoretic s-a arătat că tăria oscilatorilor depinde de momentul de tranziție între două stări (n și n'):

$$f_{nn'} = \frac{8\pi^2 m}{3e^2 h} R^2_{nn'} \nu_{nn'}, \qquad \text{(XXX, 4—4)}$$

în care $R_{nn'}$ este momentul de dipol al tranziției, care poate fi calculat și astfel se poate verifica atribuirea unor benzi electronice la anumite tranziții.

Tăria oscilatorilor este cuprinsă în expresia polarizabilității, și în partea de dispersie a refracției moleculare.

În studiul spectrelor electronice ale moleculelor complicate se utilizează ipoteza izolării tranziției electronice de cele de vibrație și de rotație; tranziția între nivelele electronice se examinează în ipoteza unui cadru geometric fix asigurat de nucleele atomilor care formează molecula. Să examinăm în limitele unei asemenea ipoteze aplicarea regulilor de selecție la tranziția electronică pură între nivele de energie π. Fie cazul naftalinei considerat ca un cadru fix asigurat de legăturile σ din moleculă și la stabilirea legăturilor duble participînd cei 10 electroni p, fiecare adus de un atom de carbon (fig. 1, Apendice XII). Molecula aparține grupului D_{2h} ale cărui reprezentări ireductibile sînt tabelate în Apendice I. În cadrul unui calcul de orbitale moleculare π în aproximație Hückel se obțin funcțiile proprii ψ. Vom nota ultimele două orbitale ocupate și primele două vacante cu ψ_4 ψ_5 și respectiv ψ_6, ψ_7. Efectuînd operațiile grupului punctual asupra orbitalei atomice φ_1 se obține următorul rezultat:

E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
φ_1	$-\varphi_4$	$-\varphi_8$	φ_5	$-\varphi_5$	φ_8	φ_4	$-\varphi_1$

Pentru a face ca această succesiune de orbitale să corespundă ca semn celor cuprinse în orbitala moleculară ψ_5[1]), este necesar să se procedeze la înmulțirea rezultatului de mai sus cu numerele :

$$1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad -1 \quad -1 \quad -1 \quad -1;$$

Această succesiune corespunde reprezentării ireductibile A_u și deci funcția ψ_5 aparține acestei reprezentări. Similar se găsește că ψ_4, ψ_6, ψ_7 corespund la B_{3u}, B_{2g} și respectiv B_{1g}.

Funcția inițială, a stării fundamentale ψ_0, este total simetrică avînd toate orbitalele dublu ocupate. Tranziția $\pi - \pi^*$ între ultimul nivel ocupat și primul nivel vacant se notează $\psi_0 - \psi_{56}$. Reprezentarea rezultă în acest caz din produsul direct al reprezentărilor celor două orbitale monoocupate ψ_5, ψ_6 adică $\Gamma(\psi_{56}) = \Gamma(\psi_5) \times \Gamma(\psi_6)$, reprezentarea produsului direct fiind B_{2u}.

Din condiția ca integrandul momentului de tranziție între două stări

$$e \int \psi' \sum_i r_i \psi'' \, d\tau$$

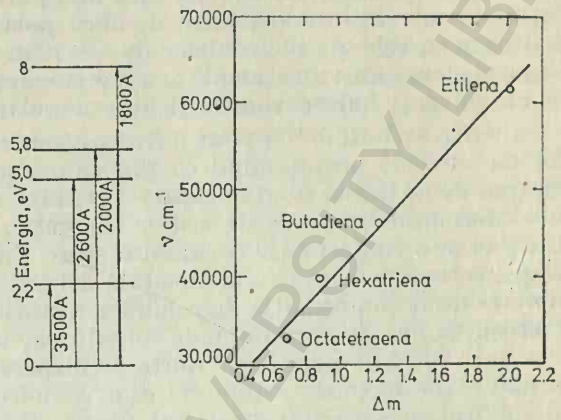
să fie total simetric și deoarece $\psi'' = \psi_0$ aparține reprezentării A_g rezultă că este nevoie să se examineze dacă între produsele directe ale reprezentărilor coordonatelor și funcției stării finale se obține cel puțin într-un caz reprezentarea total simetrică A_g. Se observă că acest procedeu conduce la rezultatul că tranziția $\psi_0 - \psi_{56}$ este permisă datorită componentei y a momentului de tranziție, cu alte cuvinte tranziția este permisă cu polarizarea pe direcția y. În mod similar se poate arăta că tranziția $\psi_0 - \psi_{57}$ este permisă cu polarizarea după axa de z. Procedeul descris este general utilizabil.

Molecula de benzen a fost mult studiată atît experimental cît și teoretic. În aceeași aproximație se găsesc pentru electronii π ai benzenului 6 orbitale moleculare π cu energiile $\alpha \pm 2\beta$, $\alpha \pm \beta$, orbitalele moleculare $\alpha \pm \beta$ fiind dublu degenerate. Se pot formula 4 tranziții între ultima orbitală ocupată și prima vacantă însă toate conduc la aceeași energie. Luînd în considerare repulsia dintre electroni, neglijată în aproximația Hückel, se obțin la aceeași tranziție trei stări excitate, una dublu degenerată și alte două nedegenerate, asociate celor trei benzi ale benzenului situate respectiv la 1 800 Å, 2 000 Å și 2 600 Å (fig. XXX—3). Regulile de selecție duc la concluzia că primele două tranziții sînt interzise, iar ultima este permisă, intensitatea primelor două benzi fiind într-adevăr considerabil mai mică decît a ultimei. Apariția primelor două benzi s-a explicat ca datorîndu-se efectelor vibrației, care modifică simetria hexagonală a ciclului benzenic.

În numeroase cazuri metoda lui Hückel a permis corelații corespunzătoare între poziția benzilor electronice și diferența de energie între orbi-

[1]) $\psi_5 = 0{,}425(\varphi_1 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_8) + 0{,}263(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_6 - \varphi_7)$

talele moleculare. În figura XXX—3 se exemplifică pe cazul cîtorva poliene liniare corectitudinea calculului în aproximaţia Hückel. Pentru a se cuprinde însă în calcul bogăţia de rezultate experimentale obţinute în acest



XXX—3. — Schema primelor tranziţii $\pi-\pi^*$ la benzen şi a primei tranziţii $\pi-\pi^*$ la poliene.

domeniu [1]) s-au elaborat metode avansate bazate pe teoria cîmpului self-consistent şi interacţia configuraţiilor.

Deşi interzise de regula de selecţie a spinului, tranziţii $S - T$ au fost puse în evidenţă avînd însă intensitate considerabil de mică. Intervenţia stărilor triplet s-a dovedit esenţială în explicaţia emisiunii moleculare de lumină fosforescentă. La benzen tranziţia $S - T$ conduce la o bandă situată la 3500 Å (fig. XXX — 3).

5. EFECTUL DE SOLVENT ÎN SPECTRUL ELECTRONIC AL MOLECULELOR

Studiul efectului de solvent prezintă o importanţă teoretică şi practică deosebită, determinările spectrofotometrice efectuîndu-se în măsură considerabilă în soluţie iar rezultatele fiind interpretabile în lumina teoriilor referitoare la interacţiile în faze condensate. În stare de vapori, spectrul observat este datorat moleculelor izolate; cu o rezoluţie suficient de mare a aparaturii spectrale, la molecule relativ mici structura vibraţională şi cea rotaţională pot fi bine rezolvate. În soluţie moleculele pot fi autoasociate şi asociate cu moleculele de solvent, ultimul proces, tipic fizico-chimic, constituind solvatarea. Moleculele de solvent şi cele de solvit sînt atît de strîns grupate în soluţie încît, întocmai ca şi în cazul spectrelor moleculelor la presiuni ridicate, dispare structura rotaţională şi are loc lărgirea benzilor. De asemenea, în soluţie poate avea loc modificarea vibraţiilor datorită solvatării moleculelor.

Efectul de solvent este direct legat de gradul de interacţie între moleculele solventului şi cele ale solvitului, care este cu atît mai mare cu cît solventul este mai polar. Interacţia între moleculele de solvent nepolar şi

[1]) În studiul relaţiilor între structura electronică a moleculelor şi spectrul lor electronic mai este utilizată încă teoria cromoforilor (Apendice XVI).

cele de solvit nepolar are caracter temporar și se datorește forțelorLondon ; dacă solventul este polar și solvitul nepolar sau reciproc, interacția se datorește forțelor dipol-dipol indus, mai puternice decît forțele London, iar interacția de asociere între moleculele polare de solvent cu cele polare de solvit se produce datorită forțelor încă mai puternice dipol-dipol. De aceea soluțiile în solvenții nepolari sau de mică polaritate prezintă spectre asemănătoare cu cele ale moleculelor de solvit în stare de vapori, în care se păstrează structura vibrațională ; ca o consecință, în spectroscopie se preferă ca solvenți hidrocarburile lichide nepolare.

Bayliss și McRae [1]) au dat o tratare generală și cuprinzătoare a efectului de solvent, presupunînd că din cauza principiului Franck-Condon excitarea de la starea fundamentală solvatată nu conduce la cea mai stabilă conformație din punct de vedere energetic, pentru starea excitată solvatată, ci la o conformație (denumită stare Franck-Condon, F—C), identică geometric cu starea fundamentală solvatată și care posedă o energie mai mare decît conformația de echilibru a stării excitate solvatate. Dintre numeroșii factori de care depinde solvatarea, interacția cea mai generală are la bază forțe de polarizare (forțe de dispersie London), care însă fiind cele mai slabe forțe de interacție dintre molecule, au acțiunea mascată cînd solvitul și (sau) solventul sînt polari. Bayliss [2]) a tratat în detaliu aceste interacții, atît clasic cît și cuantic ; expresia cuantică obținută pentru deplasarea de frecvență față de starea de gaz este :

$$\Delta\nu = \frac{e^2Q^2}{a^3 hc} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \qquad \text{(XXX, 5—1)}$$

în care Q, a și ε reprezintă momentul de tranziție, raza cavității de solvent (presupusă sferică) în care este localizată molecula de solvit și respectiv constanta dielectrică a mediului. Relația obținută pe cale clasică este asemănătoare :

$$\Delta\nu = 10{,}71 \times 10^9 \frac{f}{\nu a^3} \cdot \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \qquad \text{(XXX, 5—2)}$$

în care f, ν și n reprezintă tăria oscilatorilor, frecvența de absorbție și respectiv indicele de refracție al solventului. Aceste relații conduc la rezultate corespunzătoare în cazul tranzițiilor permise ale moleculelor nepolare dizolvate în solvenți nepolari. Se constată în general o deplasare către roșu care este cu atît mai mare cu cît solventul este mai polar.

Un alt efect considerat de Bayliss și McRae, care apare în toate sistemele dar de cele mai multe ori cu o importanță redusă, rezultă din faptul că geometria moleculei în starea excitată diferă de aceea din starea fundamentală : adesea legăturile chimice au lungimi mai mari și în consecință molecula în stare excitată se află comprimată în starea F—C de către cavitatea de solvent (care are dimensiunea determinată de structura moleculei

---

[1]) N. S. Bayliss, E. G. Mc Rae, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1002, 1006 (1954).
[2]) N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.*, **18**, 292 (1950).

de solvit în starea fundamentală). Acest efect este cunoscut sub denumirea de tensiune de împachetare.

În cazul moleculelor nepolare dizolvate într-un solvent polar, efectul de solvent este determinat în principal de forțele dipol-dipol indus și se pot utiliza relații asemănătoare cu cele anterioare. Cînd solvitul este polar și solventul este nepolar, forțele dipol-dipol indus diferă de la starea fundamentală la cea excitată, depinzînd de creșterea sau scăderea momentului de dipol la excitare; în primul caz se observă o deplasare spre roșu, în al doilea caz spre albastru. Dacă atît moleculele solventului cît și ale solvitului sînt polare, interacția se complică prin intervenția, în urma excitării, a procesului de reorientare a moleculelor solventului în jurul celei a solvitului, fapt care conduce la o tensiune de orientare. Legătura de hidrogen constituie un exemplu limită pentru o asemenea situație. Deoarece interacția predominantă în acest caz este de tip dipol-dipol, o importanță deosebită are sensul modificării momentului de dipol al moleculei solvitului la excitare: cînd acesta scade, molecula solvitului se găsește într-o cavitate de solvent cu molecule orientate și tensiunea de orientare produce o energie negativă [1]) pentru starea F—C iar deplasarea frecvenței de absorbție are loc către albastru. Dacă momentul de dipol crește la excitare, se obține o deplasare spre roșu. Lippert și McRae[2]) au dat o tratare cantitativă pentru aceste efecte.

Considerente asemănătoare se fac și în ceea ce privește structura vibrațională. Starea F—C are o viață foarte scurtă deoarece solventul se rearanjează într-o configurație de echilibru într-un timp corespunzător unui număr mic de vibrații. Cînd solvitul este nepolar, moleculele solventului, polare sau nepolare, se găsesc într-o stare relativ neorientată (respectiv cu orientări locale corespunzătoare asociațiilor dipol-dipol) și se observă structura vibrațională a benzii electronice. Cînd însă atît solvitul cît și solventul sînt polari, datorită relaxării rapide a cavității de solvent, nu se stabilește o cuantificare a acesteia și structura vibrațională dispare (fig. XXX—4).

O tratare similară a efectului de solvent a fost dată pentru tranzițiile $N \rightarrow V$ la moleculele polare. În general starea excitată (V) conține contribuții importante ale unor structuri foarte polare, de ex. $R_2C^+—O^-$ în cetone și deci este mai polară decît starea fundamentală[3]). Asemenea structuri cu sarcini separate sînt stabilizate datorită polarității solventului, astfel că solvenții polari facilitează excitarea și deci, în comparație cu solvenții nepolari, spectrele prezintă o deplasare spre roșu. Numai cînd starea fundamentală este foarte polară iar cea excitată mai puțin polară poate avea loc o deplasare spre albastru la creșterea polarității solventului.

Pe baza efectelor de solvent asupra spectrelor în ultraviolet, Kosower[4]) a stabilit o scară de polarități pentru solvenți, denumită scara

[1]) L. Pauling, *Phys.Rev.*, **34**, 954 (1929).

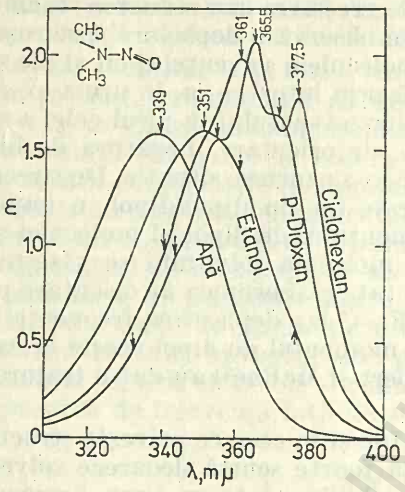
[2]) F. Lippert, *Z. Elektrochem.*, **61**, 962 (1957); E.G.C. McRae, *J. Chem. Phys.*, **61**, 562 (1957).

[3]) R. W. Taft jr., R. E. Glick, I. C. Lewis, I. Fox, S. Ehrensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 756 (1960).

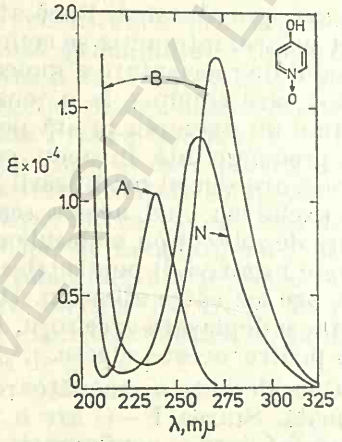
[4]) E. M. Kosower, *J. Amer. Chem.Soc.*, **80**, 3253, 3261, 3267 (1958). E. M. Kosower, B. G. Ramsey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 856 (1959).

Z, bazată pe variația cu solventul a poziției unei benzi foarte sensibile la acest efect, anume banda de transfer de sarcină a iodurilor de 1-alchilpiridinium. Această scară este paralelă cu cea dată de Grunwald și Winstein[1]) pe baza unor criterii cinetice (scara *Y*).

Considerațiile anterioare se referă la cazul în care, prin dizolvare, moleculele nu suferă modificări din punct de vedere chimic; cu totul al-

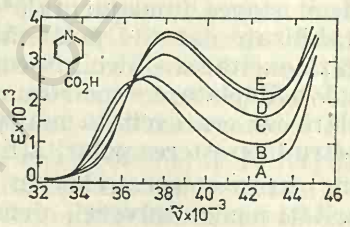


XXX — 4. — Estomparea structurii vibrațională a benzii electronice la creșterea polarității solventului.



XXX—5.— Modificarea spectrului electronic în funcție de caracterul acid (*A*) neutru (*N*) și bazic (*B*) al soluției.

tele sînt efectele de solvent cînd se produc schimbări în speciile chimice predominante din soluție. Se pot distinge mai multe situații: echilibrul acid-bază, echilibrul tautomer, formarea de complexe. În primul caz trebuie acordată o mare atenție cînd se lucrează cu solvenți care pot acționa ca acizi sau baze (H_2O, C_2H_5OH etc.). De obicei se determină spectrele în soluții apoase sau alcoolice, acide sau bazice (fig. XXX—5); dacă există



XXX—6. —Evidența spectrală a echilibrului între molecula neutră și ionul hibrid (zwitterion). *A*: etanol 95%; *E*: apă, *B*, *C*, *D*: amestecuri *A* + *E* în raporturile 3/1, 1/1, 1/3.

un centru acid sau bazic ca parte a unui cromofor sau direct legate de el, poate avea loc o reacție acid-bază însoțită de schimbări spectrale importante (fig. XXX—6). Asemenea modificări spectrale se utilizează la determinarea constantelor de disociere (acidă sau bazică). De menționat că nu-

[1]) F. Grunvald, S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).

mai cercetarea spectrelor în soluţii acide, neutre şi bazice nu este totdeauna suficientă pentru determinarea prezenţei grupărilor acide sau bazice; astfel, acidul benzensulfonic există sub formă ionizată chiar în soluţii puternic acide, spectrul observat fiind cel al ionului, deci acelaşi ca în soluţiile neutre şi alcaline.

Echilibrul tautomer poate fi de asemenea afectat de compoziţia solventului, afectînd de ex. echilibrul dintre zwitterioni (ioni-hibrizi) şi moleculele neutre. De ex., acidul izonicotinic există în soluţiile apoase în principal sub formă de zwitterion[1]), iar în solvenţi mai puţin polari echilibrul este deplasat spre forma neutră[2]).

Determinarea spectrului compusului AB, dacă acesta se găseşte în echilibru cu părţile constitutive rezultate din disociere: $AB \rightleftharpoons A + B$, este îngreuiată de faptul că se obţine spectrul amestecului format din AB, A şi B; dacă α este gradul de disociere, la echilibru amestecul se compune din $(1-\alpha)$ părţi din molecula AB şi α părţi din A şi B. Constanta de echilibru şi gradul de disociere (deci şi spectrul) depind de solvent şi de temperatură. Efectul de solvent este frecvent utilizat în determinarea constantelor de echilibru.

Formarea complexelor în soluţie a fost amplu studiată pe cale spectrofotometrică. Deoarece în solutie moleculele se află, în contact cu alte molecule, este mai dificil să se determine cu acurateţă sensul pe care îl are existenţa unui complex. Problema a fost examinată în detaliu de Orgel şi Mulliken[3]), considerînd cazul a două molecule capabile să formeze un complex prin ciocnire sau prin imediată învecinare, precum şi efectele orientării relative.

Este interesant de considerat efectul de solvent asupra spectrului unei molecule conţinînd gruparea carbonil. În prezenţa solvenţilor hidroxilici perechile de electroni neparticipanţi ai oxigenului carbonilic acţionează ca donori de electroni către hidrogenul oxidrilic din molecula solventului, formîndu-se punţi de hidrogen; aceasta duce la scăderea energiei orbitalei n cu o cantitate aproximativ egală cu energia legăturii de hidrogen[4]). În tranziţia $n \rightarrow \pi^*$, căreia i se datoreşte banda de intensitate mai mică de la lungimi de undă mari, un electron n este promovat pe orbitala antiliantă π^*, iar electronul rămas nu reuşeşte să menţină puntea de hidrogen. Aceasta se rupe în procesul de promovare $n \rightarrow \pi^*$ şi solventul polar ar trebui să nu afecteze energia stării excitate[5]); deci deplasarea spre albastru a maximului benzii la schimbarea solventului (de la hexan la apă) constituie o măsură a tăriei legăturii de hidrogen în aceşti solvenţi (tabloul XXX—1).

TABLOUL XXX — 1

Efectul de solvent asupra tranziţiei $n \rightarrow \pi^*$ a acetonei

Solventul	apă	metanol	etanol	cloroform	hexan
λ_{max} (mμ)	264,5	270	272	277	279

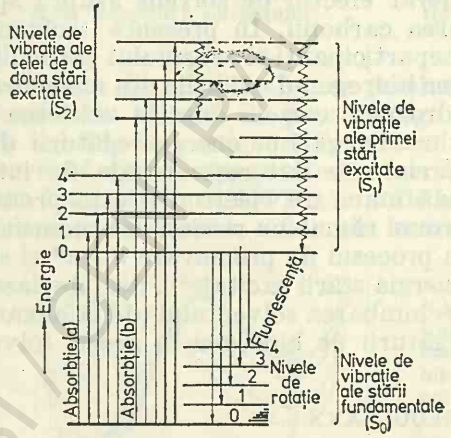
[1]) H. H. Jaffé, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4445 (1955).
[2]) H. P. Stephenson, H. Sponer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**. 2050 (1957).
[3]) L. F. Orgel, R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4839 (1958).
[4]) G. J. Brealey, M. Kasha, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4462 (1955). H. McConnell., *J. Chem. Phys.*, **20**, 700 (1952)
[5]) V. G. Krishna, I. Goodman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2042 (1961).

Energia asociată cu absorbția în apă la 264,5 mμ este de aprox. 126 kcal·mol^{-1} și în hexan la 279 mμ corespunde la aprox. 121 kcal. mol^{-1}. Astfel, deplasarea spre albastru de 14,5 mμ la trecerea de la hexan la apă corespunde la o variație a energiei de aprox. 5 kcal. mol^{-1}, care este în bună concordanță cu energiile asociate legăturii de hidrogen.

6. EMISIA LUMINESCENTĂ

Emisia luminescentă a moleculelor [1]) este clasificată, între alte criterii, după forma de energie dată moleculelor care emit cuantele de lumină; astfel se definesc chemiluminescența, termoluminescența, triboluminescența, sonoluminescența, electroluminescența, radioluminescența, bioluminescența. Cînd moleculele capătă energie în urma absorbției de radiație din spectrul ultraviolet, vizibil sau infraroșu, emisia se definește ca fotoluminescență și este constituită din fluorescență și fosforescență.

Emisia fluorescentă a moleculelor urmează absorbției de energie (din această cauză radiația excitatoare trebuie să se găsească în banda de absorbție a substanței). Din diagrama XXX — 7 se observă că tranziția de la nivelul singlet fundamental S_0 la diferitele nivele de vibrație ale primei, ale celei de a doua etc., stări excitate singlet S_1, S_2 ... este urmată de un proces de pierdere neradiativă a excesului de energie vibrațională datorat ciocnirilor cu moleculele înconjurătoare de solvent. Aceste tranziții neradiative sînt notate cu linii în zig-zag. De asemenea are loc, în cazul



XXX—7. — Diagrama nivelelor de energie în cazul emisiei fluorescente.

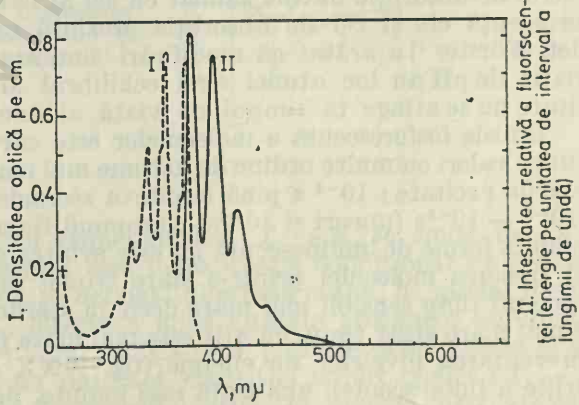
a numeroase substanțe, un proces de conversie internă prin care se trece de la diferite nivele vibraționale ale stării S_2 la nivele vibraționale superioare ale stării S_1; din nou, datorită ciocnirilor cu moleculele solventului

[1]) C. A. Parker, „Photoluminescence of Solutions", Elsevier, Amsterdam, 1968; Th. Förster, „Fluoreszenz Organischer Verbindungenn, Vandenhoeck — Ruprecht, Göttingen, 1951; P. Pringsheim, „Fluorescence and Phosphorescence", Interscience Publ., New York, 1949; W. West, in „Chemical Applications of Spectroscopy", cap. VI, Interscience Publ., New York, 1956.

are loc procesul neradiativ de dezactivare vibrațională. În final molecula are o energie corespunzătoare nivelului vibrațional de nul al primei stări excitate singlet. (Moleculele în stări electronice excitate pot suferi reacții fotochimice, de ex. se pot disocia, dacă procesul se poate produce la fel de repede în comparație cu conversia internă și cu dezactivarea prin ciocnire. Ca ordin de mărime, timpul de viață în starea S_1 de zero vibrațional este $\sim 10^{-9}$ s, iar în stările vibraționale superioare este $\sim 10^{-12}$ s).

Emisia fluorescentă se produce în urma tranziției de la nivelul vibrațional de nul al stării S_1 pe diferitele nivele de vibrație ale stării S_0. Cînd toate moleculele care au absorbit energie radiantă emit conform acestui mecanism, randamentul cuantic al fluorescenței este unitate. Cînd însă o fracțiune din molecule revin la nivelul energetic inițial printr-un alt mecanism (de ex. trecînd printr-o stare triplet) sau se produc reacții fotochimice, acest randament este subunitar.

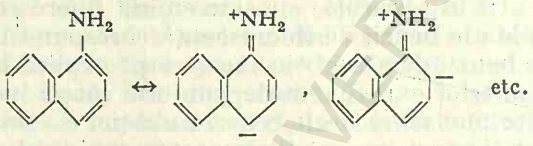
Din figura XXX—7 se observă că numai tranziția O—O conduce la aceeași frecvență atît în absorbție cît și în emisia fluorescentă, iar componentele vibraționale ale benzii de fluorescență corespund la frecvențe mai mici decît cele ale benzii de absorbție. Acest fapt explică legea lui Stokes, enunțată pe baza datelor experimentale, conform căreia lungimea de undă de fluorescență este mai mare decît cea a radiației excitatoare. În unele cazuri s-a observat și cazul invers : fluorescența anti-Stokes, care se datorește, în urma absorbției de energie a moleculelor aflate pe nivele vibraționale superioare ale stării S_0, unei tranziții O—O de fluorescența care are lungimea de undă mai mică decît cea a cuantelor absorbite. De asemenea, se observă că, dată fiind relativa similitudine a distribuției nivelelor de vibrație în stările S_0 și S_1, componentele vibraționale ale spectrului de fluorescență se prezintă aproximativ ca imaginea în oglindă a celor din spectrul de absorbție (fig. XXX — 8). Diferența de intensitate între



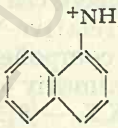
XXX—8. — Spectrul de absorbție (*I*) și de fluorescență (*II*) al antracenului în etanol.

componentele vibraționale corespunzătoare se datorește faptului că pozițiile nucleelor sînt diferite în momentul absorbției luminii sau în cel al emisiei. De asemenea, se observă că banda O—O în absorbție este foarte apropiată dar nu coincide cu cea de fluorescență, care corespunde la o frecvență mai mică; aceasta s-a explicat prin gradul diferit de solvatare

a moleculelor în stările S_0 şi S_1 iar diferenţa dintre cele două maxime este cu atît mai mare cu cît cele două stări au momente de dipol diferite (sau sînt mai polarizabile) şi cu cît solventul este mai polar. Prin determinarea diferenţei între maximele benzilor O—O în diferiţi solvenţi, se poate calcula valoarea momentului de dipol în starea excitată. De notat că poziţia şi intensitatea benzilor de fluorescenţă ale compuşilor ionizabili depind adesea de pH-ul soluţiei; cînd au loc modificări spectrale uşor sesizabile la variaţii mici de pH, substanţele respective pot fi utilizate ca indicatori fluorescenţi de titrare (de ex. acidul 1-naftol-4-sulfonic, cu viraj de fluorescenţă la pH = 8,2). Modificarea spectrului de fluorescenţă în acelaşi fel cu cel de absorbţie la variaţia de pH este legată de influenţa asupra structurii electronice a moleculei: de ex. la α-naftilamină în soluţii alcaline şi neutre spectrele de fluorescenţă şi de absorbţie se extind pînă în domeniul vizibil, banda de absorbţie cu lungime de undă mare fiind asociată cu structurile limită ionice:



pe cînd, în mediu acid, în care se formează ionul α-naftilamoniu:

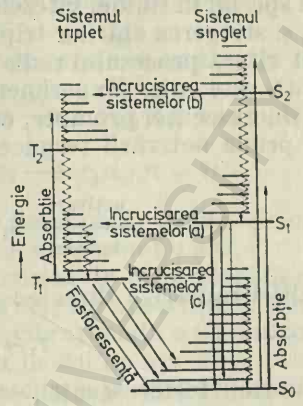


spectrul de absorbţie devine similar cu cel al naftalinei şi atît spectrul de fluorescenţă cît şi cel de absorbţie prezintă benzile în domeniul ultraviolet. Förster [1]) a arătat că modificări similare ale ambelor spectre la variaţia de pH au loc atunci cînd echilibrul ionic corespunzător stării excitate nu se atinge în timpul de viaţă al acesteia.

Emisia fosforescentă a moleculelor este caracterizată prin intervenţia unor valori cu multe ordine de mărime mai mari pentru timpul de viaţă în stările excitate: 10^{-4} s pînă la cîteva secunde, pe cînd timpi de viaţă de 10^{-9} — 10^{-8}s (uneori şi 10^{-6}s) corespund fluorescenţei. Distincţia între cele două forme de luminescenţă nu este arbitrară, fosforescenţa presupunînd trecerea moleculei printr-o stare triplet metastabilă în care poate rămîne un timp sensibil mai mare decît în stările excitate singlet; cu cît este mai mare acest timp, cu atît este mai mare perioada de luminescenţă. Reprezentarea nivelelor de energie (fig. XXX — 9) include schema de apariţie a fluorescenţei, analizată mai înainte, dar indică şi un proces de trecere de la nivelele singlet la cele triplet în urma intersecţiei curbelor de energie potenţială de vibraţie a celor două sisteme (fig. XXX—10); reprezentarea corespunde cazului unei molecule biatomice. La o moleculă poliatomică energia potenţială se reprezintă cu ajutorul unei suprafeţe

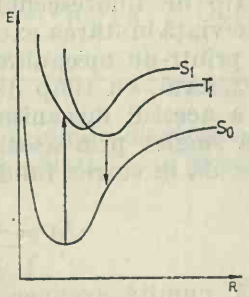
[1]) T. Förster, *Z. Elektrochem.*, 54, 42 (1950).

multidimensionale iar în locul unui singur punct de intersecţie sînt un mare număr de asemenea puncte). Absorbţia este repede urmată de pierderea neradiativă a energiei de vibraţie, molecula ajungînd la nivelul S_1 de nul. În acest punct (sau foarte aproape de el) poziţiile nucleelor atomice



XXX—9. — Diagrama nivelelor de energie în cazul emisiei fosforescente.

şi momentele lor sînt identice cu cele corespunzînd unui nivel vibraţional al moleculei în starea triplet T_1. Procesul de dezactivare neradiativă conduce molecula la nivelul T_1 de nul vibraţional, de unde prin tranziţia



XXX— 10. — Încrucişarea sistemului singlet (S_1) şi triplet (T_1).

radiativă interzisă de spin triplet-singlet, $T_1 \rightarrow S_0$ se emite banda de fosforescenţă. Acest mecanism este îndeaproape condiţionat de constantele de viteză ale proceselor ce definesc diferitele etape, în special încrucişarea sistemelor S_1 şi T_1, diferenţa între vitezele proceselor neradiative $S_1 \rightarrow T_1$ şi $T_1 \rightarrow S_0$ etc. [1]) Figura XXX — 9 permite să se explice şi alte procese ca de ex. absorbţia datorată tranziţiei triplet-triplet ($T_1 \rightarrow T_2$) şi mecanismul de apariţie a fluorescenţei întîrziate, ambele observate experimental. Spre deosebire de mecanismul fluorescenţei prompte discutat mai înainte, bazat pe tranziţia $S_1 \rightarrow S_0$ şi caracterizat prin timpul de viaţă foarte scurt în starea $S_1(\sim 10^{-8}$ s) s-au pus în evidenţă mai multe procese

[1]) Pentru o tratare amplă a cineticii diferitelor procese de fotoluminescenţă: PARKER, op. cit., cap. 2.

prin care are loc trecerea de la o stare triplet la una singlet excitată, dar cu un timp de viaţă considerabil mai mare decît cel corespunzător stării S_1. Această emisie luminescentă a fost denumită fluorescenţă întîrziată şi conform mecanismului după care are loc procesul $T_1 \rightarrow S_1$ se definesc „tipul E" şi „tipul P" de fluorescenţă întîrziată. Primul se datoreşte faptului că, în special în fluide, vitezele de tranziţie la încrucişarea intersisteme $T_1 - S_0$ şi stingerea stărilor triplet din cauza impurităţilor sînt mult mai mari decît viteza procesului radiativ $T_1 \rightarrow S_0$ astfel încît randamentul de fosforescenţă este mic. Experimental s-au observat două benzi, una corespunzînd fluorescenţei prompte, cealaltă deplasată spre roşu, care au fost atribuite prima activării termice a stării triplet:

$$T_1 \xrightarrow[\text{termică}]{\text{activare}} S_1 \xrightarrow[\text{radiativă}]{\text{tranziţie}} S_0,$$

cealaltă tranziţiei radiative directe:

$$T_1 \rightarrow S_0,$$

ultima corespunzînd fosforescenţei.

Mecanismul emisiei luminescente a fost dat de Jablonski [1]) în 1933 folosind în parte o ipoteză a lui Perrin [2]). Puţin după aceea, Levşin şi Vinokurov [3]) obţin dovezi spectrale referitor la starea metastabilă propusă ca intermediar, iar Lewis şi Kasha [4]) arată că aceasta corespunde stării triplet a moleculei.

Al doilea tip de fluorescenţă întîrziată, de tip P, caracterizată printr-un timp de viaţă în starea excitată considerabil mai mare ($\sim 10^{-3}$s), a fost explicată printr-un mecanism în care se presupune formarea unui dimer în stare excitată, cu timp de viaţă considerabil mai mare. Într-o primă variantă a acestui mecanism s-a presupus formarea unui dimer în stare excitată singlet prin asocierea unei molecule în stare excitată singlet cu o moleculă în starea fundamentală [5]):

$$^1A^* + {}^1A \rightarrow {}^1A_2^*$$

Molecula asociată, numită excimer şi avînd un timp de viaţă considerabil mai mare decît monomerul în stare excitată, este capabilă să se disocieze ulterior prin activare termică, regenerînd monomerul în stare singlet excitată care emite fluorescenţa întîrziată. Printr-un mecanism similar s-a putut explica şi fluorescenţa întîrziată sensibilizată.

O altă ipoteză [6]) se bazează pe mecanismul reprezentat schematic în modul următor:

$$^3A + {}^3A \rightarrow ({}^1A_2^*) \rightarrow {}^1A^* + {}^1A$$

---

[1]) A. Jablonski, *Nature*, **131**, 839 (1933); *Z. Physik*, **94**, 38 (1935).
[2]) J. Perrin, *Ann. Phys.*, **12**, 169 (1939).
[3]) W. L. Levşin, L. A. Vinokurov, *Physik. Z. Sowiet U.*, **10**, 10 (1936).
[4]) G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2100 (1944).
[5]) R. Williams, *J. Chem. Phys.*, **28**, 577 (1958).
[6]) C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Nature*, **190**, 165 (1961).

în care molecula în starea $^1A^*$ emite fluorescența întîrziată iar dimerul intermediar nu este întotdeauna o etapă obligatorie. De aceea termenul excimer se menține, însă definind dimerul de viață scurtă în stare excitată.

Emisia fotoluminescentă a fost pusă în evidență și în numeroase alte cazuri. Astfel procesele de recombinare a fragmentelor ((radicali, ioni) formate în urma unor reacții fotochimice (de ex. :

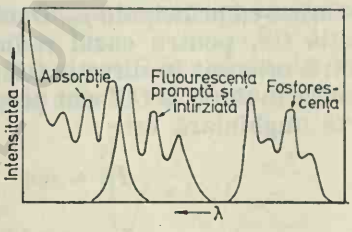
$$\text{— fotodisociere : } (C_6H_5)_3C - C(C_6H_5)_3 \xrightarrow{h\nu} 2(C_6H_5)_3C.$$

$$\text{— fotooxidare : } (C_6H_5)_2NH \xrightarrow{h\nu} (C_6H_5)_2\overset{+}{N}H + e^-$$

$$\text{— fotoionizare : } (C_6H_5)_2\overset{+}{N}H \xrightarrow{h\nu} (C_6H_5)_2N. + H^*)$$

conduc la emisie de radiații a căror lungime de undă și intensitate au permis analiza diferitelor mecanisme de recombinare.

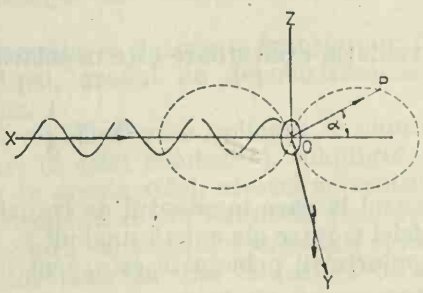
Experimental s-a observat că banda de fosforescență este deplasată spre lungimi de undă mai mari decît cele de absorbție și fluorescență (fig. XXX — 11) și prezintă o structură vibrațională asemănătoare cu banda de fluorescență, imagine în oglindă a benzii de absorbție. Acest rezultat se explică pe baza mecanismului fosforescenței prezentat anterior.



XXX—11. — Poziția în spectru a benzilor de absorbție, de fluorescență și de fosforescență.

Deosebit interes prezintă studiile privind polarizarea radiației emise de molecule. Gradul de polarizare p al radiației este definit ca raport :

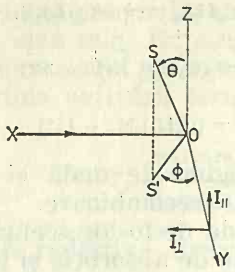
$$p = \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + I_{\perp}}, \qquad (XXX, 6 - 1)$$



XXX—12. — Sistemul de coordonate la emisia moleculară a radiației luminoase de către moleculele orientate.

în care $I_{||}$ și $I_{\perp}$ reprezintă intensitățile componentelor paralelă și perpendiculară ale radiației. Dacă radiația excitatoare este polarizată în planul XOZ (fig. XXX — 12) și moleculele sînt orientate cu axa lor în direcția

OZ, fluorescența are maximul de intensitate în toate direcțiile în planul XOY, iar în direcția înclinată cu unghiul α față de planul XOY, intensitatea este proporțională cu $\cos^2 \alpha$. Variația intensității cu unghiul α este reprezentată de curba punctată, iar emisia se face simetric în raport cu axa OZ. Se observă că în direcția OZ intensitatea fluorescenței este nulă, iar în direcția OY fluorescența prezintă maximum de intensitate și este



XXX—13. — Absorbția și emisia radiației luminoase de către molecule dispuse dezordonat (S' reprezintă proiecția punctului S în planul XOY).

integral polarizată vertical ($p = 1$). Presupunem că moleculele sînt orientate în toate direcțiile și că momentul de tranziție pentru absorbție coincide cu cel pentru emisie; polarizarea în absența factorilor de depolarizare constituie polarizarea principală p_0. Dacă momentul de tranziție al moleculei are direcția OS, pentru cazul radiației excitatoare polarizate avînd vectorul electric orientat în direcția OZ (fig. XXX—13), intensitățile componentelor emise în direcția OY sînt proporționale cu proiecțiile respective, a căror parte unghiulară este:

$$I_{\parallel} \sim \cos^2 \theta,$$

$$I_{\perp} \sim \sin^2 \theta \sin^2 \Phi.$$

Polarizarea principală se obține prin integrarea în raport cu toate valorile unghiurilor θ și Φ cînd rezultă:

$$p_0 = \frac{1}{2},$$

iar dacă radiația excitatoare este nepolarizată se obține:

$$p_0 = \frac{1}{3}.$$

În cazul în care momentul de tranziție al absorbției nu coincide cu cel al emisiei și între ele există unghiul β, Perrin și Jablonski au arătat că expresia polarizării principale este, pentru radiația excitatoare polarizată vertical:

$$p_0 = \frac{3\cos^2 \beta - 1}{\cos^2 \beta + 3}, \qquad \text{(XXX, 6 — 2)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar pentru cazul radiației excitatoare nepolarizate se obține relația :

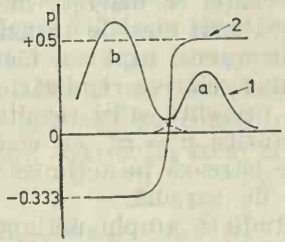
$$p_0 = \frac{3\cos^2\beta - 1}{7 - \cos^2\beta}. \qquad \text{(XXX, 6 — 3)}$$

Pentru valori β cuprinse între 0 și $\frac{\pi}{2}$ se obține :

$$p_0 \begin{cases} \frac{1}{2} \text{ și } -\frac{1}{3} & \text{pentru radiația excitatoare polarizată vertical,} \\ \frac{1}{3} \text{ și } -\frac{1}{7} & \text{pentru radiația excitatoare nepolarizată.} \end{cases}$$

În cazul unei substanțe având două benzi de absorbție, din care una cu momentul de tranziție paralel cu cel de emisie (*a*), iar cealaltă cu el perpendiculare (*b*), se observă din figura XXX — 14 că polarizarea fluorescenței excitată de radiația polarizată vertical trece de la valoarea negativă — 0,333 la cea pozitivă 0,5. Deci spectrele de polarizare se pot utiliza pentru a determina tipurile diferitelor tranziții electronice suprapuse și orientările relative ale momentelor de absorbție și de emisie. Unele abateri de la regularitățile indicate sînt atribuite vibrațiilor torsionale ale moleculei în stare excitată.

În cazul în care moleculele se pot roti liber și au, în stare excitată, un timp de viață suficient de mare în raport cu viteza de rotație, orienta-



XXX—14. — Relația între spectrul de absorbție (*1*) și polarizarea spectrului de excitare a fluorescenței (*2*).

rea moleculelor înainte de emisie devine întîmplătoare și radiația este complet nepolarizată.

Un alt mecanism al depolarizării se datorește transferului de energie provocat de interacția dipol-dipol, gradul de depolarizare al radiației emise depinzînd de concentrație.

Spectrele de luminescență au numeroase aplicații în chimie : determinarea parametrilor moleculari în stări excitate [1]), echilibrul chimic în stări excitate, studiul dimerilor în aceste stări, efectul solventului, determinări analitice etc. În cele ce urmează se vor examina unele relații între structura moleculară și luminescența substanțelor organice și anorganice.

În afară de cazurile în care intervin unii factori ca de ex. punți, de hidrogen, disociație electrolitică ș.a., spectrul de fluorescență este si-

[1]) La izomerii xilidinei : V. E. Sahini, J. Weinberg, M. Vasilescu, *Rev. Roumaine Chim.* **21**, 1121 (1977)

tuat aproximativ în prelungirea celui de absorbție către limita de lungimi de undă mari ale acestuia iar spectrul de fosforescență este deplasat în același sens în raport cu cel de fluorescență. Moleculele la care tranziția $\pi \rightarrow \pi^*$ conduce la o stare singlet ca cea mai coborîtă stare excitată prezintă în soluții un randament cuantic mare al fluorescenței prompte și, în mediile rigide, o intensă fluorescență. Cînd însă starea excitată singlet cea mai coborîtă rezultă în urma unei tranziții $n \rightarrow \pi^*$, randamentul fluorescenței prompte este foarte coborît dar cel al fosforescenței în medii rigide este ridicat. Compușii cu starea singlet excitată cu energie minimă π pot prezenta randamente ridicate pentru fluorescența promptă și pentru fosforescență la temperaturi coborîte.

Stările cu transfer de sarcină pot prezenta, mai cu seamă la temperatură joasă, atît fluorescență promptă cît și fosforescență.

Substituția cu grupări care orientează în *orto* și *para* nu modifică fluorescența, eventual îi pot mări intensitatea. Cu excepția radicalului —CN, cele mai multe grupări care orientează în *meta* micșorează randamentul fluorescenței prompte. De asemenea, substituția cu atomi grei scade randamentul fluorescenței iar, ca o caracteristică generală, substituția poate introduce noi tipuri de stări excitate.

Proprietățile luminescente ale compușilor anorganici au fost de asemenea amplu studiate. Structura electronică a ionilor pămînturilor rare, datorită protejării subnivelului $4f$ de influențe alę mediului, oferă posibilitatea apariției emisiei luminescente. Astfel, în fosforii cristalini, toate ceste elemente, care au între 2 și 12 electroni f, duc la apariția liniilor de emisie luminescentă iar în soluție s-au observat aceste proprietăți la cei 5 ioni din mijlocul seriei (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy). Intensitatea absorbției și luminescenței se mărește în urma formării complexelor. Chelații a numeroși ioni, mai ales de tranziție, prezintă fluorescență puternică. Pentru a explica acest fapt s-a făcut ipoteza că fluorescența chelatului se datorește unei relative rigidizări a grupării coordinate; dacă în stare liberă aceasta prezenta stări rezultate din tranziția $n \rightarrow \pi^*$, rigidizarea conduce la tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ cu energie mai mică decît cele $n \rightarrow \pi^*$. O altă ipoteză se bazează pe acțiunea unei stări excitate rezultate în urma unui transfer de sarcină.

A fost studiată amplu acțiunea unor impurități care au rolul de activatori ai luminescenței fosforilor policristalini, modificînd atît caracteristicile spectrale cît și timpul de viață în stare excitată.

Se cunosc puține cazuri de fluorescență a ionilor anorganici; astfel uraniul (ca uranil UO_2^{2+}), ionul talos în soluție de clorură de sodiu și ionii de ceriu și staniu în acid sulfuric.

7. REZULTATE

Studiul spectrelor electronice ale moleculelor poliatomice a cuprins un cîmp foarte larg de probleme și a găsit numeroase și variate aplicații în domeniul chimiei [1]). Dintre problemele de chimie fizică în rezolvarea

[1]) Pentru relații între structura moleculară și spectrele electronice ale moleculelor de ex.: V. E. Sahini, M. Leonte, El. Keplinger, *Anal. Univ. Iași*, **5**, 167 (1959); A. T. Balaban, V. E. Sahini, E. Keplinger, *Tetrahedron* **9**, 163 (1960).

cărora spectrofotometria în domeniile vizibil și ultraviolet s-a dovedit de mare utilitate, se va examina în cele ce urmează cazul complexelor cu transfer de sarcină.

Evidența spectrofotometrică a formării complexelor cu transfer de sarcină. Benesi și Hildebrand [1]) au arătat că soluția de iod în benzen prezintă o bandă de absorbție atribuită unui complex molecular format în raportul 1 : 1. Mulliken [2]) a explicat acest rezultat prin formarea complexului intermolecular bazat pe transferul unui electron de la moleculele de benzen (donor) la cele de iod (acceptor). Numeroase studii experimentale și teoretice [3]) au arătat că asemenea complexe cu transfer de sarcină (CT) se formează frecvent la interacția dintre molecule, clasificîndu-se după natura și numărul electronilor care intervin în procesul de transfer (donori σ, π, n și acceptori σ, π, n de număr par de electroni, radicali-donori (R) și radicali-acceptori (Q) de număr impar de electroni [4]).

Complexele (CT) se formează, în cazul unui raport 1 : 1 între moleculele cu caracter donor și cele acceptor, printr-un proces reversibil :

$$D + A \overset{K}{\rightleftharpoons} DA$$

O altă clasificare a complexelor, în puternici și slabi, se face pe baza valorii constantei de echilibru K. Numeroase metode spectrale au fost elaborate în vederea determinării constantei K, utilizîndu-se rezultate din diferite domenii ale spectroscopiei moleculare: spectrul electronic, de rotație-vibrație, RMN etc. În continuare se expun două metode larg utilizate în spectrofotometrie [5]).

În prima metodă [6]) vom considera echilibrul între moleculele de hidrocarbură aromatică A, cele de halogen Hl și complexul (CT) respectiv. Pentru determinările spectrofotometrice se alege o regiune a spectrului în care solventul și hidrocarbura aromatică A au coeficienți de extincție practic neglijabili. În mod curent se lucrează cu concentrații de donor mult mai mari decît cele de acceptor. Extincția soluției este dată de relația :

$$E = [\varepsilon_{CT} C_{CT} + \varepsilon_{Hl}(C_{Hl} - C_{CT})\, d = E_0 + d(\varepsilon_{CT} - \varepsilon_{Hl}) C_{CT}, \quad \text{(XXX, 7—1)}$$

în care ε_{CT} și C_{CT} reprezintă coeficientul molar de extincție și concentrația complexului (CT) la echilibru, d este grosimea cuvei spectrofotometrului, iar E_0 reprezintă extincția soluției de halogen la concentrația inițială a acestuia C_{Hl}.

---

[1]) H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2832,3878 (1948); **71** 2703 (1949).

[2]) R. S. Mulliken, *J. Amer.Chem.Soc.*, **72**, 600 (1950); **74**, 811 (1952); *J. Phys.Chem.*, **56**, 801 (1952); *Rec.traw.chim.*, **75**, 845 (1956).

[3]) R. Foster, ,,Charge-transfer Complexes", Academic Press, New York, 1969. R. Foster (ed.), "Molecular Complexes" (2 vol.), Elek. Science, London (1973, 1974). R. Foster (ed.) "Molecular Association", Academic Press, New York, 1975.

[4]) R. S. Mulliken, W. B. Person, "Molecular Complexes", Wiley, New York, 1969.

[5]) Margareta Giurgea, în ,,Introducere în spectroscopia experimentală", Edit. tehnică, București, 1966.

[6]) N. J. Rose, R. S. Drago, *J.Amer.Chem.Soc.*, **81**, 6138 (1959).

Se obține din această relație concentrația complexului (CT):

$$C_{CT} = \frac{E - E_0}{(\varepsilon_{CT} - \varepsilon_{HI})d}. \qquad (XXX, 7-2)$$

Din expresia constantei de echilibru K a legii acțiunii maselor:

$$K = \frac{C_{CT}}{(C_A - C_{CT})(C_{HI} - C_{CT})} \qquad (XXX, 7-3)$$

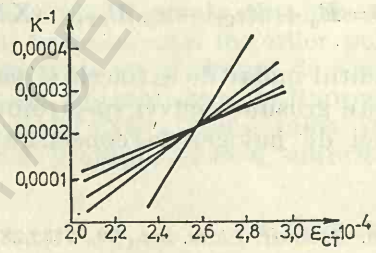
se obține expresia mărimii reciproce:

$$\frac{1}{K} = \left(\frac{C_A}{C_{CT}} - 1\right)(C_{HI} - C_{CT}) = \frac{C_A C_{HI}}{C_{CT}} - C_{HI} - C_A + C_{CT},$$

în care substituind C_{CT} cu expresia dată anterior se obține:

$$\frac{1}{K} = \frac{C_A C_{HI}(\varepsilon_{CT} - \varepsilon_{HI})d}{E - E_0} - C_{HI} - C_A + \frac{E - E_0}{(\varepsilon_{CT} - \varepsilon_{HI})d}. \qquad (XXX, 7-4)$$

La concentrațiile la care se experimentează (C_A și C_{HI}) se determină E_0 și E; considerînd o serie de valori arbitrare ale coeficientului de extincție ε_{CT}, se calculează valorile $\frac{1}{K}$ respective și se reprezintă grafic $\frac{1}{K} = f(\varepsilon_{CT})$. Se repetă reprezentarea pentru alte valori ale perechii de concentrații C_A și C_{HI}. Deoarece numai o singură valoare ε_{CT} și respectiv K corespund complexului cu transfer de sarcină format, reprezentările grafice $\frac{1}{K} = f(\varepsilon_{CT})$ se intersectează toate într-un punct care corespunde la valorile ce se pot atribui complexului (CT).



XXX—15. — Determinarea grafică a mărimilor K și ε_{CT} prin metoda Rose-Drago.

Procedeul expus a fost frecvent utilizat pentru studiul a numeroase complexe (CT) formate de hidrocarburi, alcooli, amine etc. cu halogeni și alte molecule. În figura XXX — 15 sînt reprezentate rezultatele obținute în cazul complexului format de trimetilamină cu iod. Convergența curbelor $K^{-1} = f(\varepsilon_{CT})$ are loc în punctul corespunzător valorilor $\varepsilon_{CT} = 25\,800$ cm^{-1} × $\times 1 \cdot$mol^{-1} și $K = 4\,550$ l·mol^{-1}.

BCU IASI / CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

Un alt procedeu frecvent utilizat se datorește lui Nagakura [1]). Pentru a face ca în determinarea constantei de echilibru K să nu se recurgă la expresii în care intervine ε_{CT}, necunoscută, se efectuează determinările spectrofotometrice la două soluții care au concentrația unei specii moleculare constante într-un solvent dat. Fie C_{HI} constantă și C_A și C'_A două concentrații diferite. Aplicînd legea acțiunii maselor, se obține lucrînd la aceeași temperatură:

$$K = \frac{C_{CT}}{(C_A - C_{CT})(C_{HI} - C_{CT})} = \frac{C'_{CT}}{(C'_A - C'_{CT})(C_{HI} - C'_{CT})}.$$

Eliminînd C_{HI} din aceste relații se obține:

$$K = \frac{C_A C'_{CT} - C'_A C_{CT}}{(C_A - C_{CT})(C'_A - C'_{CT})(C_{CT} - C'_{CT})}. \qquad \text{(XXX, 7—5)}$$

Dacă se presupune concentrația complexului neglijabilă în raport cu cea a moleculelor donor A, se obține o expresie simplificată pentru constanta K:

$$K = \frac{C_A C'_{CT} - C'_A C_{CT}}{C_A C'_A (C_{CT} - C'_{CT})}.$$

Introducînd relația (XXX, 7 — 2) se obține:

$$K = \frac{C_A(E' - E_0) - C'_A(E - E_0)}{C_A C'_A (E - E')},$$

care se poate utiliza direct, fiind necesare numai unele determinări ale extincției.

Alte metode spectrofotometrice se bazează pe utilizarea unor condiții experimentale particulare. Astfel, folosind metoda lui Rose și Drago, Benesi și Hildebrand [2]) au ales condițiile de lucru: $C_A \gg C_{CT}$ (frecvent întrebuințată în studiul spectrofotometric al complexelor (CT)) și $\varepsilon_{HI} = 0$ (alegînd deci pentru determinări o regiune a spectrului în care banda complexului nu se suprapune cu nici o bandă a componentelor și solventului), ceea ce a permis simplificarea considerabilă a calculelor. Cu aceleași rezultate, Ketelaar [3]) alege condițiile C_{CT} și C_{HI} neglijabile în raport cu C_A. Scott [4]) modifică expresia K^{-1} divizînd-o cu ε_{CT} și presupune C_A (donor) $\gg C_{HI}$ (acceptor) $> C_{CT}$, iar Liptay [5]) a elaborat un procedeu bazat pe determinarea extincției la mai multe frecvențe și prelucrarea corespunzătoare a datelor. Alte metode sînt prezentate în lucrarea lui Briegleb [6]), care a analizat comparativ rezultatele lor.

---

[1]) S. Nagakura, *J.Chem.Phys.*, **26**, 881 (1957).
[2]) H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J.Amer.Chem.Soc.*, **71**, 2703 (1949).
[3]) Ketelaar, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **70**, 499 (1951).
[4]) R. L. Scott, *Rec.trav.chim.Pays-Bas*, **75**, 787 (1956).
[5]) W. Liptay, *Z. Electrochem.*, **65**, 375 (1961).
[6]) G. Briegleb, "Elektronen-Donor-Acceptor-Complexe", Springer Verlag, Berlin, 1961.

Formarea complexelor (CT) a fost explicată în cadrul teoriei rezonanței considerînd că, în starea fundamentală, funcția de undă se compune din doi termeni, unul corespunzînd grupării moleculelor donor și acceptor neutre, celălalt complexului cu transfer de sarcină :

$$\Psi_N = a\psi_0(\mathrm{D},\ \mathrm{A}) + b\psi_1(\mathrm{D}^+ - \mathrm{A}^-).$$

Banda observată în spectru se datorește tranziției între stările N și V, funcția de undă a stării excitate fiind :

$$\Psi_V = a^*\psi_1(\mathrm{D}^+ - \mathrm{A}^-) - b^*\psi_0(\mathrm{D},\ \mathrm{A}).$$

Coeficienții a, a^*, b, b^* îndeplinesc condiția ca funcțiile ψ_N și ψ_V să fie mutual ortogonale :

$$\langle \Psi_V | \Psi_N \rangle = 0.$$

Notînd

$$S_{01} = \langle \psi_0 | \psi_1 \rangle$$

condițiile de normalizare ale funcțiilor ψ_N și ψ_V sînt :

$$a^2 + b^2 + 2abS_{01} = 1,$$

$$a^{*2} + b^{*2} - 2a^*b^*S_{01} = 1.$$

Frecvența benzii de transfer de sarcină ν_{CT} se obține din relația

$$h\nu_{CT} = E_V - E_N,$$

iar energiile celor două stări se obțin prin rezolvarea ecuației seculare :

$$\begin{vmatrix} H_{00} - E & H_{01} - S_{01}E \\ H_{10} - S_{01}E & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0.$$

Notăm cu E_0, E_{01} și E_1 energiile corespunzînd termenilor H_{00}, H_{01} (sau H_{10}, fiind egali) și H_{11} precum și :

$$\beta_0 = E_{01} - E_0S_{01}$$

$$\beta_1 = E_{01} - E_1S_{01}$$

$$\Delta = E_1 - E_0$$

se obține, după rezlovarea ecuației de gradul 2 :

$$h\nu_{CT} = E_V - E_N = \frac{2\sqrt{(\Delta/2)^2 + \beta_0\beta_1}}{1 - S_{01}^2}.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Funcţiile de undă ale celor două stări sînt:

$$\Psi_N = \frac{\psi_0 + \rho\psi_1}{\sqrt{1 + 2\rho S_{01} + \rho^2}},$$

$$\Psi_V = \frac{\psi_1 - \rho^*\psi_0}{\sqrt{1 - 2\rho^* S_{01} + (\rho^*)^2}},$$

XXX—16. — Nivele de energie ale complexului cu transfer de sarcină şi tranziţia (CT).

în care s-a utilizat notaţia:

$$\rho = \frac{b}{a} \text{ şi } \rho^* = \frac{b^*}{a^*}.$$

Diagrama energiilor (fig. XXX — 16) prezintă rezultatul referitor la nivelele între care are loc tranziţia care conduce la banda cu transfer de sarcină.

Diferite tehnici de calcul al orbitalelor moleculare au permis obţinerea unor reprezentări amănunţite ale relaţiilor dintre structura moleculară şi proprietăţile complexelor cu transfer de sarcină [1]).

[1]) M. Dobrescu, V. E. Sahini, *Rev. Roumaine. Chim.*, **18**, 921 (1973); M. Ciureanu V .E. Sahini, ibid., **22**, 1441 (1977).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE I

TABELELE DE CARACTERE ALE GRUPURILOR DE SIMETRIE IMPORTANTE PENTRU CHIMIE [1])

Grupuri neaxiale

C_1	E		C_s	E	σ_h				C_i	E	i		
A	1		A'	1	1	x, y, R	x^2, y^2		A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	x^2, y^2, z^2
			A''	1	−1	z, R_a, R_y	z^2, xy		A_u	1	−1	x, y, z	xy, xz, yz

Grupuri C_n

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, x^2, xy
B	1	−1	x, y, R_x, R_y	yx, xz

Grupuri C_{nv}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x, y)\ (R_x, R_y)$	$(y^2 - y^2, xy)\ (x z, y z)$

Grupuri C_{nh}

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	−1	1	−1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	−1	1	x, y	

[1]) Tabele complete se găsesc în F. A. Cotton : „ Chemical Applications of Group Theory", New York, London, Sydney, Toronto, 1971, p. 354.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Grupuri D_{nh}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yx)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2,\ y^2,\ z^2$
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	$(x,\ y)$	$(x^2-y^2,\ xy)$
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	$(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	$(R_x,\ R_y)$	$(xy,\ yz)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	$(x,\ y)$	

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	$(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		$(x^2-y^2,\ xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	$(x,\ y)$	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

Grupuri D_{nd}

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$(x^2+y^2,\ z^2)$
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	$(x,\ y);\ (R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Grupuri cubice

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2)$ $x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	(xz, yz, xy)
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2)$, (x^2-y^2)
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

Grupuri pentru molecule liniare

$C_{\infty v}$	E	$2C_\infty^\Phi$	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	−1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	2 cos Φ	0	(x, y) ; (R_x, R_y)	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	2 cos 2Φ	0		(x^2-y^2, xy)
$E_3 \equiv \Phi$	2	2 cos 3Φ	0		
— — —	.	. . . . .	.		

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty^\Phi$ . . .	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\Phi$ . . .	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
Σ_g^-	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
Π_g	2	2cos Φ. . . .	0	2	−2 cos Φ	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Δ_g	2	2cos 2Φ . . .	0	2	2 cos 2Φ . . .	0		(x^2-y^2, xy)
— — —	.	. . . . .	.	.	. . . . .	.		
Σ_u^+	1	1	1	−1	−1	1	z	
Σ_u^-	1	1	−1	−1	−1	1	(x, y)	
Π_u	2	2cos Φ. . . .	0	−2	2 cos Φ	0		
Δ_u	2	2cos 2Φ . . .	0	−2	−2 cos 2Φ . . .	0		
. . .	.	. . . . .	.	.	. . . . .	.	. . . .	

BOUASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE II

NOTAȚIILE GRUPURILOR SPAȚIALE

Sistemul	Schoenfliess	1935 Table internaționale	1952 Table internaționale
Triclinic			
1	C_1^1	$P1$	$P1$
2	C_1^1	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Monoclinic			
3	C_2^1	$P2$	$P2$
4	C_2^2	$P2_1$	$P2_1$
5	C_2^3	$C2$	$B2$
6	C_8^1	Pm	Pm
7	C_8^2	Pc	Pb
8	C_8^3	Cm	Bm
9	C_8^4	Ce	Bb
10	C_{2h}^1	$P2/m$	$P2/m$
11	C_{2h}^2	$P2_1/m$	$P2_1/m$
12	C_{2h}^3	$C2/m$	$B2/m$
13	C_{2h}^4	$P2/c$	$P2/b$
14	C_{2h}^5	$P2_1/c$	$P2_1/b$
15	C_{2h}^6	$C2/c$	$B2/b$
Ortorombic			
16	D_2^1	$P222$	$P222$
17	D_2^2	$P222_1$	$P222_1$
18	D_2^3	$P2_12_12$	$P2_12_12$
19	D_2^4	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
20	D_2^5	$C222_1$	$C222_1$
21	D_2^6	$C222$	$C222$
22	D_2^7	$F222$	$F222$
23	D_2^8	$I222$	$I222$
24	D_2^9	$I2_12_12_1$	$I2_12_12_1$
25	C_{2v}^1	Pmm	$Pmm2$
26	C_{2v}^2	Pmc	$Pmc2_1$
27	C_{2v}^3	Pcc	$Pcc2$
28	C_{2v}^4	Pma	$Pma2$
29	C_{2v}^5	Pca	$Pca2_1$
30	C_{2v}^6	Pnc	$Pnc2$
31	C_{2v}^7	Pmn	$Pmn2_1$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(continuare)

Sistemul	Schoenfliess	1935 Table internaționale	1952 Table internaționale
32	C_{2v}^{8}	*Pba*	*Pba2*
33	C_{2v}^{9}	*Pna*	$Pna2_1$
34	C_{2v}^{10}	*Pnn*	*Pnn2*
35	C_{2v}^{11}	*Cmm*	*Cmm2*
36	C_{2v}^{12}	*Cmc*	$Cmc2_1$
37	C_{2v}^{13}	*Ccc*	*Ccc2*
38	C_{2v}^{14}	*Amm*	*Amm2*
39	C_{2v}^{15}	*Abm*	*Abm2*
40	C_{2v}^{16}	*Ama*	*Ama2*
41	C_{2v}^{17}	*Aba*	*Aba2*
42	C_{2v}^{18}	*Fmm*	*Fmm2*
43	C_{2v}^{19}	*Fdd*	*Fdd2*
44	C_{2v}^{20}	*Imm*	*Imm2*
45	C_{2v}^{21}	*Iba*	*Iba2*
46	C_{2v}^{22}	*Ima*	*Ima2*
47	D_{2h}^{1}	*Pmmm*	*Pmmm*
48	D_{2h}^{2}	*Pnnn*	*Pnnn*
49	D_{2h}^{3}	*Pccm*	*Pccm*
50	D_{2h}^{4}	*Pban*	*Pban*
51	D_{2h}^{5}	*Pmma*	*Pmma*
52	D_{2h}^{6}	*Pnna*	*Pnna*
53	D_{2h}^{7}	*Pmna*	*Pmna*
54	D_{2h}^{8}	*Pcca*	*Pcca*
55	D_{2h}^{9}	*Pbam*	*Pbam*
56	D_{2h}^{10}	*Pccn*	*Pccn*
57	D_{2h}^{11}	*Pbcm*	*Pbcm*
58	D_{2h}^{12}	*Pnnm*	*Pnnm*
59	D_{2h}^{13}	*Pmmn*	*Pnnm*
60	D_{2h}^{14}	*Pben*	*Pben*
61	D_{2h}^{15}	*Pbca*	*Pbca*
62	D_{2h}^{16}	*Pnma*	*Pnma*
63	D_{2h}^{17}	*Cmcm*	*Cmcm*
64	D_{2h}^{18}	*Cmca*	*Cmca*
65	D_{2h}^{19}	*Cmmm*	*Cmmm*
66	D_{2h}^{20}	*Cccm*	*Cccm*
67	D_{2h}^{21}	*Cmma*	*Cmma*
68	D_{2h}^{22}	*Ccca*	*Ccca*
69	D_{2h}^{23}	*Fmmm*	*Fmmm*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(continuare)

Sistemul	Schoenfliess	1935 Table internaționale	1952 Table internaționale
70	D_{2h}^{24}	*Fddd*	*Fddd*
71	D_{2h}^{25}	*Immm*	*Immm*
72	D_{2h}^{26}	*Ibam*	*Ibam*
73	D_{2h}^{27}	*Ibca*	*Ibca*
74	D_{2h}^{28}	*Imma*	*Imma*
Patratic			
75	C_4^1	*P*4	*P*4
76	C_4^2	$P4_1$	$P4_1$
77	C_4^3	$P4_2$	$P4_2$
78	C_4^4	$P4_3$	$P4_3$
79	C_4^5	*I*4	*I*4
80	C_4^6	$I4_1$	$I4_1$
81	S_4^1	$P\bar{4}$	$P\bar{4}$
82	S_4^2	$I\bar{4}$	$I\bar{4}$
83	C_{4h}^1	*P*4/*m*	*P*4/*m*
84	C_{4h}^2	$P4_2/m$	$P4_2/m$
85	C_{4h}^3	*P*4/*n*	*P*4/*n*
86	C_{4h}^4	$P4_2/n$	$P4_2/n$
87	C_{4h}^5	*I*4/*m*	*I*4/*m*
88	C_{4h}^6	$I4_1/a$	$I4_1/a$
89	D_4^1	*P*42	*P*422
90	D_4^2	$P42_1$	$P42_12$
91	D_4^3	$P4_12$	$P4_122$
92	D_4^4	$P4_12_1$	$P4_12_12$
93	D_4^5	$P4_22$	$P4_222$
94	D_4^6	$P4_22_1$	$P4_42_12$
95	D_4^7	$P4_32$	$P4_322$
96	D_4^8	$P3_32_1$	$P3_32_12$
97	D_4^9	*I*42	*I*422
98	D_4^{10}	$I4_12$	$I4_122$
99	C_{4v}^1	*P*4*mm*	*P*4*mm*
100	C_{4v}^2	*P*4*bm*	*P*4*bm*
101	C_{4v}^3	*P*4*cm*	$P4_2cm$
102	C_{4v}^4	*P*4*nm*	$P4_2cm$
103	C_{4v}^5	*P*4*cc*	*P*4*cc*
104	C_{4v}^6	*P*4*nc*	*P*4*nc*
105	C_{4v}^7	*P*4*mc*	$P4_2mc$
106	C_{4v}^8	*P*4*bc*	$P4_2bc$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(continuare)

Sistemul	Schoenfliess	1935 Table internaţionale	1952 Table internaţionale
107	C_{4v}^{9}	$I4mm$	$I4mm$
108	C_{4v}^{10}	$I4cm$	$I4cm$
109	C_{4v}^{11}	$I4md$	$I4_1md$
110	C_{4v}^{12}	$I4cd$	$I4_1cd$
111	D_{2d}^{1}	$P\bar{4}2m$	$P\bar{4}2m$
112	D_{2d}^{2}	$P\bar{4}2c$	$P\bar{4}2c$
113	D_{2d}^{3}	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1m$
114	D_{2d}^{4}	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}2_1c$
115	D_{2d}^{5}	$C\bar{4}2m$	$P\bar{4}m2$
116	D_{2d}^{6}	$C\bar{4}2c$	$P\bar{4}c2$
117	D_{2d}^{7}	$C\bar{4}2b$	$P\bar{4}b2$
118	D_{2d}^{8}	$C\bar{4}2n$	$P\bar{4}n2$
119	D_{2d}^{9}	$F\bar{4}2m$	$I\bar{4}m2$
120	D_{2d}^{10}	$F\bar{4}2c$	$I\bar{4}c2$
121	D_{2d}^{11}	$I\bar{4}2m$	$I\bar{4}2m$
122	D_{2d}^{12}	$I42d$	$I\bar{4}2d$
123	D_{4h}^{1}	$P4/mmm$	$P4/mmm$
124	D_{4h}^{2}	$P4/mcc$	$P4/mcc$
125	D_{4h}^{3}	$P4/nbm$	$P4/nbm$
126	D_{4h}^{4}	$P4/nnc$	$P4/ncc$
127	D_{4h}^{5}	$P4/mbm$	$P4/mbm$
128	D_{4h}^{6}	$P4/mnc$	$P4/mnc$
129	D_{4h}^{7}	$P4/nmm$	$P4/nmm$
130	D_{4h}^{8}	$P4/ncc$	$P4/ncc$
131	D_{4h}^{9}	$P4/mmc$	$P4_2/mmc$
132	D_{4h}^{10}	$P4/mcm$	$P4_2/mcm$
133	D_{4h}^{11}	$P4/nbc$	$P4_2/nbc$
134	D_{4h}^{12}	$P4/nnm$	$P4_2/nnm$
135	D_{4h}^{13}	$P4/mbc$	$P4_2/mbc$
136	D_{4h}^{14}	$P4/mnm$	$P4_2/mnm$
137	D_{4h}^{15}	$P4/nmc$	$P4_2/nmc$
138	D_{4h}^{16}	$P4/ncm$	$P4_2/ncm$
139	D_{4h}^{17}	$I4/mmm$	$I4/mmm$
140	D_{4h}^{18}	$I4/mcm$	$I4/mcm$
141	D_{4h}^{19}	$I4/amd$	$I4_1/amd$
142	D_{4h}^{20}	$I4/acd$	$I4_1/acd$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(continuare)

Sistemul	Schoenfliess	1935 Table internaționale	1952 Table internaționale
Romboedric			
143	C_3^1	$C3$	$P3$
144	C_3^2	$C3_1$	$P3_1$
145	C_3^3	$C3_2$	$P3_2$
146	C_3^4	$R3$	$R3$
147	C_3^1	$C3$	$P3$
148	C_3^2	$R3$	$R3$
149	D_3^1	$H32$	$P312$
150	D_3^2	$C32$	$P321$
151	D_3^3	$H3_12$	$P3_112$
152	D_3^4	$C3_12$	$P3_121$
153	D_3^5	$H3_22$	$P3_212$
154	D_3^6	$C3_22$	$P3_221$
155	D_3^7	$R32$	$R32$
156	C_{3v}^1	$C3m$	$P3m1$
157	C_{3v}^2	$H3m$	$P31m$
158	C_{3v}^3	$C3c$	$P3c1$
159	C_{3v}^4	$H3c$	$P31c$
160	C_{3v}^5	$R3m$	$R3m$
161	C_{3v}^6	$R3c$	$R3c$
162	D_{3d}^1	$H\bar{3}m$	$P31m$
163	D_3^2	$H\bar{3}c$	$P\bar{3}1c$
164	D_{3d}^3	$C3m$	$P3m1$
165	D_3^4	$C3c$	$P\bar{3}c1$
166	D_{3d}^5	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
167	D_{3d}^6	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
Hexagonal			
168	C_6^1	$C6$	$P6$
169	C_6^2	$C6_1$	$P6_1$
170	C_6^3	$C6_5$	$P6_5$
171	C_6^4	$C6_2$	$P6_2$
172	C_6^5	$C6_4$	$P6_4$
173	C_6^6	$C6_3$	$P6_3$
174	C_{3h}^1	$C\bar{6}$	$P6$
175	C_{6h}^1	$C6/m$	$P6/m$
176	C_{6h}^2	$C6_3/m$	$P6_3/m$
177	D_6^1	$C62$	$P622$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(continuare)

Sistemul		Schoenfliess	1935 Table internaționale	1952 Table internaționale
	178	D_6^2	$C6_12$	$P6_122$
	179	D_6^3	$C6_52$	$P6_522$
	180	D_6^4	$C6_22$	$P6_222$
	181	D_6^5	$C6_42$	$P6_422$
	182	D_6^6	$C6_32$	$P6_322$
	183	C_{6v}^1	$C6mm$	$P6mm$
	184	C_{6v}^2	$C6cc$	$P6cc$
	185	C_{6v}^3	$C6cm$	$P6_3cm$
	186	C_{6v}^4	$C6mc$	$P6_3mc$
	187	D_{3h}^1	$C\bar{6}m2$	$P6m2$
	188	D_3^2	$C\bar{6}c2$	$P\bar{6}c2$
	189	D_{3h}^3	$H\bar{6}m2$	$P\bar{6}2m$
	190	D_3^4	$H\bar{6}c2$	$P\bar{6}2c$
	191	D_{6h}^1	$C6/mmm$	$P6/mmm$
	192	D_{6h}^2	$C6/mcc$	$P6/mcc$
	193	D_{6h}^3	$C6/mcm$	$P6_3mcm$
	194	D_{6h}^4	$C6/mmc$	$P6_3/mmc$
Cubic				
	195	T^1	$P23$	$P23$
	196	T^2	$F23$	$F23$
	197	T^3	$I23$	$I23$
	198	T^4	$P2_13$	$P2_13$
	199	T^5	$I2_13$	$I2_13$
	200	T_h^1	$Pm3$	$Pm3$
	201	T_h^2	$Pn3$	$Pn3$
	202	T_h^3	$Fm3$	$Fm3$
	203	T_h^4	$Fd3$	$Fd3$
	204	T_h^5	$Im3$	$Im3$
	205	T_h^6	$Pa3$	$Pa3$
	206	T_h^7	$Ia3$	$Ia3$
	207	O^1	$P43$	$P432$
	208	O^2	$P4_23$	$P4_232$
	209	O^3	$F43$	$F432$
	210	O^4	$F4_13$	$F4_132$
	211	O^5	$I43$	$I432$
	212	O^6	$P4_33$	$P4_332$
	213	O^7	$P4_13$	$P4_132$
	214	O^8	$I4_13$	$I4_132$
	215	T_d^1	$P43m$	$P43\,m$
	216	T_d^2	$F\bar{4}3m$	$F43m$
	217	T_d^3	$I43m$	$I43m$
	218	T_d^4	$P\bar{4}3n$	$P43n$
	219	T_d^5	$F43c$	$F43\,c$
	220	T_d^6	$I\bar{4}3d$	$I43d$
	221	O_h^1	$Pm3m$	$Pm3m$
	222	O_h^2	$Pn3n$	$Pn3n$
	223	O_h^3	$Pm3n$	$Pm3n$
	224	O_h^4	$Pn3m$	$Pn3m$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(continuare)

Sistemul	Schoenfliess	1935 Table internaţionale	1952 Table internaţionale
225	O_h^5	*Fm3m*	*Fm3m*
226	O_h^6	*Fm3c*	*Fm3c*
227	O_h^7	*Fd3m*	*Fd3m*
228	O_h^8	*Fd3c*	*Fd3c*
229	O_h^9	*Im3m*	*Im3m*
230	O_h^{10}	*Ia3d*	*Ia3d*

APENDICE III

DISTANŢELE d_{hkl} DINTRE PLANELE RETICULARE [1])

Sistemul	$a:b:c$	$\alpha,\ \beta,\ \gamma$	d_{hkl}
Cubic	1 : 1 : 1	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	$\dfrac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$
Tetragonal	1 : 1 : c	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	$\dfrac{a}{\sqrt{h^2+k^2+\left(\frac{l}{c}\right)^2}}$
Ortorombic	a : 1 : c	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	$\dfrac{b}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2+k^2+\left(\frac{l}{c}\right)^2}}$
Hexagonal	1 : 1 : c	$\alpha=\beta=90°;\ \gamma=120°$	$\dfrac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+\left(\frac{l}{c}\right)^2}}$
Romboedric	1 : 1 : 1	$\alpha=\gamma=90°;\ \beta\neq 90°$	$\dfrac{a\sqrt{1+2\cos^2\alpha-3\cos^2\alpha}}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+hl+kl)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}}$
Monoclin	a : 1 : c	$\alpha=\gamma=90°;\ \beta\neq 90°$	$\dfrac{b}{\sqrt{\dfrac{\left(\frac{h}{a}\right)^2+\left(\frac{l}{c}\right)^2-\frac{2hl}{ac}\cos\beta}{\sin^2\beta}+k^2}}$
Triclin	a : 1 : c	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$	$\dfrac{b}{\sqrt{\dfrac{\frac{h}{a}\begin{vmatrix}\frac{h}{a} & \cos\gamma & \cos\beta\\ k & 1 & \cos\alpha\\ \frac{l}{c} & \cos\alpha & 1\end{vmatrix}+k\begin{vmatrix}1 & \frac{h}{a}\cos\beta & \cdot\\ \cos\gamma & k\cos\alpha & \cdot\\ \cos\beta & \frac{l}{c} & \cdot\end{vmatrix}+\frac{l}{c}\begin{vmatrix}1 & \cos\gamma & \frac{h}{a}\\ \cos\gamma & 1 & k\\ \cos\beta & \cos\alpha & \frac{l}{c}\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix}1 & \cos\gamma & \cos\beta\\ \cos\gamma & 1 & \cos\alpha\\ \cos\beta & \cos\alpha & 1\end{vmatrix}}}}$

[1]) G. L. Clark, „Les rayons X et leurs applications", Paris, 1961, p. 458.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE IV

DATE PRIVIND DIFRACȚIA NEUTRONILOR ȘI A RAZELOR X PENTRU ELEMENTE ȘI IZOTOPI[1])

Elementul	Numărul atomic	A	Nucleul	I	Neutroni			Raze X	
					b	$\bar{S}$	σ	$f_x 10^{-12}$ cm	
					10^{-12} cm	10^{-24} cm^2	10^{-24} cm^2	$\sin\vartheta = 0$	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}5$ Å^{-1}
H	1		H^1	1/2	−0,378	1,79	81,5	0,28	0,02
			H^2	1	0,65	5,4	7,6	0,28	0,02
He	2		He^4	0	0,30	1,1	1,1	0,56	0,15
Li	3	6,94			−0,18	0,47	1,2	0,84	0,28
			Li^6	1	0,18	0,4		0,84	0,28
			Li^7	3/2	−0,21	0,6	1,4	0,84	0,28
Be	4		Be^9	3/2	0,774	7,53	7,54	0,13	0,39
B	5						4,4	1,41	0,42
C	6		C^{12}	0	0,661	5,50	5,51	1,69	0,48
			C^{13}	1/2	0,60	4,5	5,5	1,69	0,48
N	7		N^{14}	1	0,940	11,0	11,4	1,97	0,53
O	8		O^{16}	0	0,577	4,2	4,24	2,25	0,62
F	9		F^{19}	1/2	0,55	3,8	4,0	2,53	0,75
Ne	10						2,9	2,82	0,96
Na	11		Na^{23}	5/2	0,351	1,55	3,4	3,09	1,14
Mg	12	24,3			0,54	3,60	3,70	3,38	1,35
Al	13		Al^{27}	3/2	0,35	1,5	1,5	3,65	1,55
Si	14	28,06			0,42	2,16	2,2	3,95	1,72
P	15		P^{31}	1/2	0,53	3,5	3,6	4,23	1,83
S	16		S^{32}	0	0,31	1,2	1,2	4,5	1,9
Cl	17	35,5			0,99	12,2	15	4,8	2,0
A	18		A^{40}	0	0,20	0,5	0,9	5,07	2,2
K	19	39,1			0,35	1,5	2,2	5,3	2,2
Ca	20	40,1			0,49	3,0	3,2	5,6	2,4
			Ca^{40}	0	0,49	3,0	3,1	5,6	2,4
			Ca^{44}	0	0,18	0,4		5,6	2,4
Sc	21		Sc^{45}	7/2	1,18	17,5	24	5,9	2,5
Ti	22	47,9			−0,34	1,45	4,4	6,2	2,7
			Ti^{46}	0	0,48	2,90		6,2	2,7
			Ti^{47}	5/2	0,33	1,37		6,2	2,7
			Ti^{48}	0	−0,58	4,23		6,2	2,7
			Ti^{49}	7/2	0,08	0,08		6,2	2,7
			Ti^{50}	0	0,55	3,80		6,2	2,7
V	23		V^{51}	7/2	−0,051	0,033	5,1	6,5	2,8
Cr	24	52,0			0,352	1,56	4,1	6,8	3,0
			Cr^{52}	0	0,490	3,02		6,8	3,0
Mn	25		Mn^{55}	5/2	−0,36	1,6	2,0	7,0	3,1
Fe	26	55,8			0,96	11,4	11,8	7,3	3,3
			Fe^{54}	0	0,42	2,2	2,5	7,3	3,3
			Fe^{56}	0	1,01	12,8	12,8	7,3	3,3
			Fe^{57}		0,23	0,64	2	7,3	3,3
Co	27		Co^{59}	7/2	0,25	0,78	6	7,6	3,4
Ni	28	58,7			1,03	13,4	18,0	7,9	3,6
			Ni^{58}	0	1,44	25,9		7,9	3,6
			Ni^{60}	0	0,30	1,1		7,9	3,6
			Ni^{62}	0	−0,87	9,5		7,9	3,6
Cu	29	63,6			0,79	7,8	8,5	8,2	3,8

[1]) G. E. Bacon, „Neutron Diffraction", Oxford, 1962, p. 31.

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

(continuare)

Elementul	Numărul atomic	A	Nucleul	I	Neutroni			Raze X	
					b	$\bar{S}$	σ	$f_x 10^{-12}$ cm	
					10^{-12} cm	10^{-24} cm^2	10^{-24} cm^2	$\sin\vartheta = 0$	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}5\text{Å}^{-1}$
			Cu^{63}	3/2	0,67	5,7		8,2	3,8
			Cu^{65}	3/2	1,11	15,3		8,2	3,8
Zn	30	65,4			0,59	4,3	4,2	8,5	3,9
Ga	31	69,7					7,5	8,8	4,1
Ge	32	72,6			0,84	8,8	9,0	9,0	4,2
As	33		As^{75}	3/3	0,63	5,0	8	9,3	4,4
Se	34	39,0			0,89	10,0		9,6	4,5
Br	35	79,9			0,67	5,7	6,1	9,8	4,7
Kr	36	82,9						10,2	4,9
Rb	37	85,5			0,55	3,8	5,5	10,4	5,0
Sr	38	87,6			0,57	4,1	10	10,7	5,2
Y	39		Y^{89}	1/2	0,80			11,0	5,4
Zr	40	91,2			0,62	4,9	6,3	11,3	5,5
Nb	41		Nb^{93}	9/2	0,691	6,0	6,6	11,5	5,7
Mo	42	95,9			0,661	5,5	6,1	11,8	5,9
Tc	43								
Ru	44	101,7			0,73	6,68	6,81	12,5	6,2
Rh	45		Rh^{103}	1/2	0,60	4,5	5,6	12,8	6,4
Pd	46	106,7			0,59	4,4	4,8	12,9	6,5
Ag	47	107,9			0,61	4,6	6,5	13,3	6,7
			Ag^{107}	1/2	0,83	8,7	10	13,3	6,7
			Ag^{109}	1/2	0,43	2,3	6	13,3	6,7
Cd	48	112,4			0,38+				
					+10,12			13,6	6,9
In	49	114,8			0,36	1,63		13,9	7,1
Sn	50	118,7			0,61	4,6	4,9	13,9	7,1
Sb	51	121,8			0,54	3,7	4,2	14,2	7,3
Te	52	127,5			0,56	4,0	4,5	14,7	7,6
			Te^{120}		0,52	3,4		14,7	7,6
			Te^{123}	1/2	0,57	4,2		14,7	7,6
			Te^{124}		0,55	3,9		14,7	7,6
			Te^{125}	1/2	0,56	4,0		14,7	7,6
I	53		I^{127}	5/2	0,52	3,4	3,8	15,0	7,7
Xe	54	130,2						15,3	8,0
Cs	55		Cs^{133}	7/2	0,49	3,0	7	15,5	8,1
Ba	56	137,4			0,52	3,4	6	15,8	8,3
La	57		La^{139}	7/2	0,83	8,7	9,3	16,1	8,4
Ce	58	140,25			0,46	2,7	2,7	16,3	8,6
			Ce^{140}		0,47	2,8	2,6	16,3	8,6
			Ce^{142}		0,45	2,6	2,6	16,3	8,6
Pr	59		Pr^{141}	5/2	0,44	2,4	4,0	16,6	8,8
Nd	60	144,3			0,72	6,5	16	16,9	9,0
			Nd^{142}		0,77	7,5	7,5	16,9	9,0
			Nd^{144}		0,28	1,0	1,0	16,9	9,0
			Nd^{146}		0,87	9,5	9,5	16,9	9,0
Pm	61							17,3	9,2
Sm	62	150,4						17,5	9,3
			Sm^{152}		−0,5	3		17,5	9,3
			Sm^{154}		0,8	8		17,5	9,3
Eu	63	152,0						17,8	9,5
Gd	64	157,3						18,2	9,7
Tb	65		Tb^{159}	3/2	0,76			18,5	9,8
Dy	66	162,5						18,6	10,0

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(continuare)

Elementul	Numărul atomic	A	Nucleul	I	Neutroni			Raze X	
					b	$\bar{S}$	σ	$f_x\,10^{-12}$ cm	
					10^{-12} cm	10^{-24} cm^2	10^{-24} cm^2	$\sin\vartheta = 0$	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}5\,\text{Å}^{-1}$
Ho	67		Ho^{165}		0,85	9,1	13	18,9	10,2
Er	68	167,6			0,79	7,8	15	19,2	10,3
Tm	69		Tm^{169}	1/2				19,5	10,5
Yb	70	173,0			1,26			19,8	10,7
Lu	71	175,0			0,73			20,0	10,9
Hf	72	178,6			0,88	9,7		20,3	11,1
Ta	73		Ta^{181}	7/2	0,70	6,1	6	20,5	11,3
W	74	183,9			0,466	2,74	5,7	20,8	11,4
Re	75	186,2			0,92	10,6		21,1	11,6
Os	76	190,2			1,08	14,7	14,9	21,4	11,8
Ir	77	192,2			0,36	1,63	1,66	21,7	12,0
Pt	78	195,2			0,95	11,2	12	22,0	12,1
Au	79		Au^{197}	3/2	0,76	7,3	9	22,2	12,3
Hg	80	200,6			1,3	22	26,5	22,5	12,5
Tl	81	204,4			0,89	10,0	10,1	22,8	12,7
Pb	82	207,2			0,96	11,5	11,4	23,1	12,9
Bi	83		Bi^{209}	9/2	0,864	9,35	9,37	23,3	13,1
Po	84	210						23,7	13,3
At	85							24,0	13,5
Rn	86	222						24,3	13,7
Fr	87							24,5	13,9
Ra	88	226						24,8	14,1
Ac	89	227						25,1	14,2
Th	90		Th^{232}	0	1,01	12,8	12,6	25,3	14,4
Pa	91	231						25,7	14,6
U	92		U		0,85	9,0		25,9	14,8
Np	93								
Pu	94								

APENDICE V

Pentru a demonstra relația [1]:

$$\operatorname{grad}_Q \frac{1}{r} = -\operatorname{grad} \frac{1}{r},$$

să începem prin a demonstra mai întîi egalitatea:

$$\operatorname{grad}_Q r = -\operatorname{grad}_P r,$$

[1] I. E. Tamm, op.cit., p. 711.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care $\mathbf{r}$ are semnificarea din figură. Valoarea numerică a vectorului $\mathbf{r}$ este o funcție scalară care depinde de originea vectorului O și de extremitatea sa P. La determinarea valorii grad r vom avea de deosebit două cazuri:

— Sursa este fixă (în punctul O) și r este atunci o funcție de poziția punctului de observație P;

— Punctul P este fix și r devine funcție de poziția punctului O.

Valoarea grad r corespunzătoare primului caz o vom nota $\text{grad}_P r$ iar ceea ce corespunde cazului al doilea, $\text{grad}_Q r$.

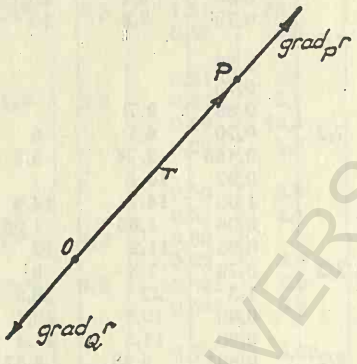


Fig. 1

Să determinăm mai întîi grad pr. Direcția $\text{grad}_P r$, adică direcția celei mai rapide creșteri a distanței r la deplasarea punctului P coincide, firește, cu direcția vectorului $\mathbf{r}$ dus din 0 în P. Valoarea numerică a derivatei lui r în raport cu această direcție este egală cu unitatea, deoarece la o deplasare a punctului P în direcția $\mathbf{r}$ egală cu dS, distanța r crește cu aceeași cantitate. Prin urmare $\text{grad}_P r$ este un vector unitate (versor) orientat de-a lungul vectorului $\mathbf{r}$. Deci

$$\text{grad}_P r = \frac{\mathbf{r}}{r}.$$

E ușor de văzut că grad_Q este orientat în sens opus vectorului $\mathbf{r}$ deoarece r crește cel mai repede la deplasarea dinspre P a punctului 0. Valoarea $\text{grad}_Q r$ fiind și acum egală cu unitatea, rezultă:

$$\text{grad}_Q r = -\frac{\mathbf{r}}{r} = -\text{grad}_P r.$$

Plecînd de la expresia:

$$\text{grad } f(r) = \frac{\partial f(r)}{\partial r} \text{ grad } r,$$

se poate determina gradientul oricărei funcții scalare $f(r)$. În cazul particular cînd $f(r) = \frac{1}{r}$ se obține:

$$\text{grad}_Q \frac{1}{r} = \frac{\mathbf{r}}{r^3} = -\text{grad}_P \frac{1}{r}.$$

Este ecuația (V, 1—18) pe care am utilizat-o la evaluarea potențialului unui dipol ideal.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE VI

Dezvoltînd funcţia lui Langevin în seria de puteri ale variabilei x, se obţine:

$$L(x) = \frac{2^2}{2!} B_2 x + \frac{2^4}{4!} B_4 x^3 + \frac{2^6}{6!} B_6 x^5 + \cdots$$

unde B_i sînt numerele lui Bernoulli [1], dintre care:

$$B_2 = \frac{1}{6}, \quad B_4 = -\frac{1}{30}, \quad B_6 = \frac{1}{42}, \quad B_8 = -\frac{1}{30}, \ldots$$

Făcînd înlocuirile, rezultă:

$$L(x) = \frac{1}{3} x - \frac{1}{45} x^3 + \frac{2}{945} x^5 - \frac{2}{9450} x^7 + \cdots$$

Pentru valori mici ale variabilei x, se poate reţine într-o primă aproximaţie numai primul termen din dezvoltare. Atunci

$$L(x) = \frac{x}{3}.$$

În tabloul următor funcţia completă $L(x)$ este comparată cu $\frac{x}{3}$ pentru cîteva valori ale variabilei x.

x	$\coth x$	$\frac{1}{x}$	$L(x)$	$\frac{x}{3}$
0,1	10,0333	10,0000	0,0333	0,0333
0,2	5,0665	5,0000	0,0665	0,0667
0,5	2,1640	2,0000	0,1640	0,1667
1,0	1,3130	1,0000	0,3130	0,3333

Pentru $\mu \sim 3 \cdot 10^{-18}$ u.e.s. şi $T \sim 300°$K,

$$x = \frac{\mu F}{kT} = \frac{3 \cdot 10^{-18} F}{1{,}37 \cdot 10^{-16} 3 \cdot 10^2} = \frac{1}{1{,}37} 10^{-4} F$$

Pentru ca formula simplă să ducă la rezultate exacte, x nu trebuie să depăşească 0,2. Atunci

$$F = \frac{2{,}74 \cdot 10^{-1}}{10^{-4}} = 2{,}74 \cdot 10^3 \text{ u.e.s.} = 7{,}22 \cdot 10^5 \text{ volt/cm}.$$

În experienţele curente nu se aplică cîmpuri aşa de puternice şi deci x are valori încă mai mici. În condiţii experimentale uzuale aproximaţia introdusă este deci întru totul acceptabilă.

APENDICE VII

Pentru a deduce [2] relaţia (V, 6—20) să presupunem că într-un cîmp electric omogen, paralel cu axa z, se află o sferă de rază R, dintr-un dielectric de constantă ε_2, al cărei centru.

---

[1] A. Angot, „Compléments de mathématiques", Paris, 1972, p. 782.
[2] Clemens Schaefer, „Einführung in die theoretische Physik", III Berlin, 1950, p. 84.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

coincide cu originea axelor de coordonate, așa cum se vede în figura alăturată. Spațiul din exteriorul sferei fie de asemenea un mediu dielectric dar de constantă dielectrică ε_1.

Pentru determinarea cîmpului în diferitele regiuni ale spațiului, vom căuta expresia potențialului φ, aplicînd ecuația lui Laplace raportată la coordonatele sferice r, ϑ, ψ:

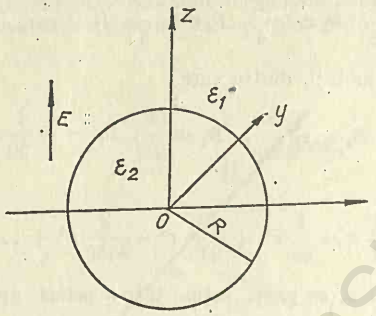


Fig. 1

$$r^2 \sin\vartheta \frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2} + 2r \sin\vartheta \frac{\partial\varphi}{\partial r} + \sin\vartheta \frac{\partial^2\varphi}{\partial\vartheta^2} + \cos\vartheta \frac{\partial\varphi}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial^2\varphi}{\partial\psi^2} = 0.$$

În condițiile problemei date, φ este independent de unghiul ψ și ecuația lui Laplace ia forma mai simplă:

$$r^2 \sin\vartheta \frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2} + 2r \sin\vartheta \frac{\partial\varphi}{\partial r} + \sin\vartheta \frac{\partial^2\varphi}{\partial\vartheta^2} + \cos\vartheta \frac{\partial\varphi}{\partial\vartheta} = 0. \tag{1}$$

La distanță infinită de centrul sferei, cîmpul își păstrează valoarea sa E deorece modificările produse de sferă se micșorează la îndepărtarea de centrul său, așa că la infinit potențialul φ ia valoarea:

$$\varphi_\infty = -Ez = -Er\cos\vartheta.$$

La suprafața sferei, potențialul și componenta radială a deplasării dielectrice fiind continue, sînt valabile următoarele condiții la limită:

$$\varphi_\infty = -Er\cos\vartheta, \tag{2}$$

$$\text{Pentru } r = R \begin{cases} \varphi_e = \varphi_i, & (3) \\ \varepsilon_1 \dfrac{\partial\varphi_e}{\partial r} - \varepsilon_2 \dfrac{\partial\varphi_i}{\partial r} = 0, & (4) \end{cases}$$

φ_e și φ_i fiind potențialul din exteriorul și interiorul suprafeței sferice.

Soluția generală a ecuației (1) în exteriorul și interiorul sferei este:

$$\varphi_e = \left(\frac{A}{r^2} + Br\right)\cos\vartheta, \quad \varphi_i = \left(\frac{C}{r^2} + Dr\right)\cos\vartheta, \tag{6}$$

care, cum ușor se poate verifica, satisface ecuația (1). Din condiția (2) rezultă

$$B = -E$$

Pentru continuitatea potențialului în centrul sferei cînd $r = 0$ trebuie satisfăcută condiția:

$$C = 0.$$

BCUIAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Soluția (6) devine astfel:

$$\varphi_e = \left(\frac{A}{r^2} - Er\right)\cos\vartheta \qquad \varphi_i = Dr\cos\vartheta. \tag{8}$$

Din condițiile la limită (3), (4) se obțin ecuațiile:

$$2\varepsilon_1\left(\frac{A}{R^3} + E\right) + \varepsilon_2 D = 0,$$

$$\frac{A}{R^2} - ER - DR = 0. \tag{9}$$

Rezolvînd sistemul în raport cu A și D, rezultă:

$$A = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} R^3 E, \qquad D = -\frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} E. \tag{10}$$

Urmează astfel soluția definitivă:

$$\varphi_e = \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}\frac{R^3}{r^3} - 1\right)Ez, \quad \varphi_i = -\frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} Ez. \tag{11}$$

De un interes deosebit este cîmpul E_c din interiorul cavității sferice ($\varepsilon_2 = 1$). Din a doua ecuație (11) se obține atunci:

$$E_c = -\frac{\partial \varphi_i}{\partial z}, \qquad E_c = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E, \tag{12}$$

ε fiind constanta dielectricului din exteriorul cavității. Este ecuația folosită în § V, 6.

APENDICE VIII

FUNCȚIILE LUI BESSEL

Funcțiile lui Bessel sînt soluțiile ecuației diferențiale:

$$\frac{d^2y}{dz^2} + \frac{1}{z}\frac{dy}{dz}\left(1 - \frac{\nu^2}{z^2}\right)y = 0, \tag{1}$$

numită ecuația lui Bessel. Variabila z poate avea valori reale sau complexe.

Funcțiile lui Bessel se mai numesc și funcții cilindrice fiindcă se întîlnesc, între altele, la trecerea curenților alternativi printr-un cilindru, la difracția undelor electromagnetice la un cilindru dintr-un material oarecare [1])...

Integrala generală a ecuației (1) poate fi scrisă sub forma

$$y = AJ_\nu(z) + BY_\nu(z), \tag{2}$$

[1]) Clemens Schaefer, „Einführung in die theoretische Physik", Berlin, III, 1950, p. 298, 321, 635.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $J_\nu(z)$ și $Y_\nu(z)$ sînt două soluții independente ale ecuației iar A, B sînt constante. $J_\nu(z)$ constituie funcția lui Bessel de speța întîi și de ordinul ν iar Y_ν, funcția lui Bessel de speța a doua și de ordinul ν.

Pentru a defini prima funcție se pleacă de la dezvoltarea în serie :

$$y = z^\rho \sum_{\lambda=0}^{\infty} a_\lambda z^\lambda. \tag{3}$$

Se poate arăta [1]) că funcția $J_\nu(z)$ este dată atunci de expresia :

$$J_\nu(z) = \left(\frac{z}{2}\right)^\nu \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r\,!\Gamma(\nu + r + 1)} \left(\frac{z}{2}\right)^{2r}, \tag{4}$$

în care $r = \frac{\lambda}{2}$, $\rho = +\nu$, iar Γ reprezintă funcția lui Euler de speța a doua. Dacă ν este un număr întreg n, expresia devine :

$$J_n(z) = \left(\frac{z}{2}\right)^n \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r\,!(r+n)\,!} \left(\frac{z}{2}\right)^{2r}. \tag{5}$$

În cazul particular cînd $n = 0$, rezultă :

$$J_0(z) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-1)^r}{(r\,!)^2} \left(\frac{z}{2}\right)^{2r}. \tag{6}$$

Cînd $\rho = -\nu$, se obține :

$$J_{-\nu}(z) = \left(\frac{z}{2}\right)^{-\nu} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r\,!\Gamma(r + 1 - \nu)} \left(\frac{z}{2}\right)^{2r}. \tag{7}$$

Dacă ν este întreg, cele două funcții $J_\nu(z)$ și $J_{-\nu}(z)$ sînt liniar independente și integrala generală poate fi pusă sub forma :

$$y = A\,J_\nu(z) + BJ_{-\nu}(z), \tag{8}$$

A și B fiind constante arbitrare.

Funcția lui Bessel de speța a doua și de ordinul ν este dată de expresia :

$$Y_\nu(z) = \frac{1}{\sin\nu\,\pi} [J_\nu(z) \cos \pi\nu - J_{-\nu}(z)],\ \nu \neq n, \tag{9}$$

iar expresia :

$$Y_n(z) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\partial J_\nu(z)}{\partial \nu} - (-1)^\nu \frac{\partial J_{-\nu}(z)}{\partial \nu}\right]_{\nu=n} \tag{10}$$

este funcția lui Bessel de speța a doua și ordinul n.

Dintre formulele de recurență să reținem relațiile :

$$\begin{aligned} 2\frac{\nu}{z} J_\nu(z) &= J_{\nu+1}(z) + J_{\nu-1}(z); \\ 2\frac{dJ_\nu(z)}{dz} &= J_{\nu-1}(z) - J_{\nu+1}(z), \end{aligned} \tag{11}$$

de care ne vom folosi mai jos.

---

[1]) Pentru tratarea amănunțită : A. Angot, „Compléments de mathématiques", Paris 1972, p. 365. I. G. Șabac, „Matematici speciale", II, București, 1965, p. 327.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dintre formele remarcabile ale funcțiilor lui Bessel vom considera cazul cînd indicele ν este egal cu jumătatea unui număr impar: $\nu = n + \frac{1}{2}$. Să rezolvăm ecuația (1) în cazul particular $\nu = \frac{1}{2}$. Atunci:

$$\frac{d^2 y}{dz^2} + \frac{1}{z}\frac{dy}{dz} + \left(1 - \frac{1}{4z^2}\right) y = 0. \tag{12}$$

Punînd $y = uz^{-1/2}$, ecuația ia forma:

$$\frac{d^2 u}{dz^2} + u = 0.$$

De aici soluțiile:

$$u(z) = A \cos z + B \sin z,$$

$$y(z) = \frac{1}{\sqrt{z}} (A \cos z + B \sin z). \tag{13}$$

Să determinăm coeficienții A și B așa ca y să coincidă cu $J_{1/2}$ sau $J_{-1/2}$. Deoarece în (4), $J_\nu(0) = 0$, trebuie ca și $J_{1/2}(0) = 0$: coeficientul A este deci nul. Comparînd apoi dezvoltarea în serie a funcțiilor $y(z)$ și $J_{1/2}(z)$ se obține:

$$\frac{B}{\sqrt{z}} \left(z - \frac{z^3}{3!} + \ldots\right) = \sqrt{\frac{z}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} (1 + \ldots),$$

de unde:

$$B = \sqrt{\frac{2}{\pi}},$$

$$J_{1/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin z. \tag{14}$$

Un calcul asemănător pentru $J_{-1/2}$ conduce la rezultatul

$$J_{-1/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos z. \tag{15}$$

Punînd în formula (9), $\nu = 1/2$, rezultă:

$$Y_{1/2}(z) = -J_{-1/2}(z) = -\sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos z. \tag{16}$$

De asemenea:

$$Y_{-1/2}(z) = J_{1/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin z.$$

BCU IASI / CENTRAL - UNIVERSITY LIBRARY

Dacă în formula de recurență (11) punem $\nu = \pm 1/2$ se obține un set de funcțiuni $J_{n/2}$ și $J_{-n/2}$, n întreg :

$$J_{1/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin z, \qquad J_{-1/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos z,$$

$$J_{3/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left(\frac{\sin z}{z} - \cos z \right), \qquad J_{-3/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left(-\sin z - \frac{\cos z}{z} \right),$$

$$J_{5/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left[\left(\frac{3}{z^2} - 1 \right) \sin z - \frac{3}{z} \cos z \right], \quad J_{-5/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left[\frac{3}{z} \sin z + \left(\frac{3}{z^2} - 1 \right) \cos z \right],$$

$$J_{7/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left[\left(\frac{15}{z^3} - \frac{6}{z} \right) \sin z - \left(\frac{15}{z^2} - 1 \right) \cos z \right], \quad J_{-7/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left[-\left(\frac{15}{z^2} - 1 \right) \sin z - \left(\frac{15}{z^3} - \frac{6}{z} \right) \cos z \right],$$

$$J_{9/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left[\left(\frac{105}{z^4} - \frac{45}{z^2} + 1 \right) \sin z - \left(\frac{105}{z^3} - \frac{10}{z} \right) \cos z \right];$$

$$J_{-9/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left[\left(\frac{105}{z^3} - \frac{10}{z} \right) \sin z + \left(\frac{105}{z^4} + \frac{45}{z^2} + 1 \right) \cos z \right].$$

Pentru completarea tabloului au fost repetate și funcțiile $J_{1/2}$ și $J_{-1/2}$.

Aplicație : Să se calculeze integralele lui Fresnel, întîlnite în problemele de difracție :

$$C(\nu) = \int_0^\nu \cos \frac{\pi t^2}{2} \, dt ; \qquad S(\nu) = \int_0^\nu \sin \frac{\pi t^2}{2} \, dt. \tag{17}$$

Punînd $\frac{\pi t^2}{2} = z$ și ținînd seama de (14) și (15), rezultă :

$$C(\nu) = \frac{1}{2} \int_0^{\pi\nu^2/2} \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos z \, dz = \frac{1}{2} \int_0^{\pi\nu^2/2} J_{-1/2}(z) \, dz ;$$

$$S(\nu) = \frac{1}{2} \int_0^{\pi\nu^2/2} \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin z \, dz = \int_0^{\pi\nu^2/2} J_{1/2}(z) \, dz$$

Pentru integrala :

$$\int_0^z J_\nu(z) \, dz,$$

să înlocuim ν în a doua expresie din (11) prin $\nu + 1$ și să integrăm.
Se obține :

$$2J_{\nu+1}(z) = \int_0^z J_\nu(z) dz - \int_0^z J_{\nu+2}(z) dz.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De aici se deduce:

$$2J_{\nu+3}(z) = \int_0^z J_{\nu+2}(z)\,dz - \int_0^z J_{\nu+4}(z)\,dz.$$

Adunînd ultimele două expresii și extinzînd, rezultă:

$$\int_0^z J_\nu(z)\,dz = 2[J_{\nu+1}(z) + J_{\nu+3}(z) + \dots]. \tag{18}$$

Înlocuind ν prin $-\nu$, se obține:

$$\int_0^z J_{-\nu}(z)\,dz = 2[J_\nu(z) + J_{\nu+2}(z) + \dots]. \tag{18 bis}$$

Pentru integralele lui Fresnel se obțin astfel rezultatele:

$$C(\nu) = J_{1/2}\left(\pi\frac{\nu^2}{2}\right) + J_{5/2}\left(\pi\frac{\nu^2}{2}\right) + J_{9/2}\left(\pi\frac{\nu^2}{2}\right) + \dots, \tag{19}$$

$$S(\nu) = J_{3/2}\left(\pi\frac{\nu^2}{2}\right) + J_{7/2}\left(\pi\frac{\nu^2}{2}\right) + J_{11/2}\left(\pi\frac{\nu^2}{2}\right) + \dots. \tag{20}$$

Cele două serii converg repede, ceea ce ușurează calculul integralelor $C(\nu)$ și $S(\nu)$.

Calculul numeric al funcțiilor lui Bessl. Se demonstrează că pentru valori mari $|z|$ și pentru $-\frac{\pi}{2} < \arg z < \frac{\pi}{2}$ sînt valabile relațiile:

$$J_\nu(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\,[P_\nu(z)\cos\varphi - Q_\nu(z)\sin\varphi], \tag{21}$$

$$Y_\nu(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\,[P_\nu(z)\sin\varphi + Q_\nu(z)\cos\varphi], \tag{22}$$

în care:

$$\varphi = z - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}, \tag{23}$$

$$P_\nu(z) \sim 1 - \frac{(4\nu^2-1^2)(4\nu^2-3^2)}{2\,!(8z)^2} + \frac{(4\nu^2-1^2)(4\nu^2-3^2)(4\nu^2-5^2)(4\nu^2-7^2)}{4\,!(8z)^4} - \dots \tag{24}$$

$$Q_\nu(z) \sim \frac{4\nu^2-1^2}{1\,!8z} - \frac{(4\nu^2-1^2)(4\nu^2-3^2)(4\nu^2-5^2)}{3\,!(8z)^3} + \dots \tag{25}$$

Dezvoltările $P_\nu(z)$ și $Q_\nu(z)$ sînt asimptotice. Se demonstrează că dacă dezvoltarea se oprește la termenul k, pentru care

$$k \frac{2\nu-5}{4} \text{ pentru } P_\nu(z) \text{ și } k > \frac{2\nu-7}{4} \text{ pentru } Q_\nu(z), \tag{26}$$

eroarea este inferioară primului termen neglijat.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exemplu: Să se calculeze $J_1(2)$ și $Y_1(2)$. În acest caz:

$$\varphi = 2 - \frac{3}{4}\pi = -20°,4, \quad \sin\varphi = -0,348, \qquad \cos\varphi = 0,938.$$

$$P_1(2) = 1 + 0,0293 - 0,0090 + 0,0156\ldots;$$

$$Q_1(2) = 0,1875 - 0,0128 + 0,086 - 0,156 + \ldots$$

Al treilea termen fiind cel minim, condițiile (26) fiind îndeplinite rezultă:

$P_1(2) = 1,0293$, cu o eroare $\varepsilon < 0,009$; $Q_1(2) = 0,1747$ cu o eroare $\varepsilon < 0,0086$.

Prin urmare:

$$J_1(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(1,0203 \times 0,938 + 0,1747 \times 0,348) = 0,580,$$

$$Y_1(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(-1,0293 \times 0,348 + 0,1747 \times 0,938) = -0,109.$$

Valorile numerice ale funcțiunilor lui Bessel au fost tabelate și pot fi găsite în diferite tabele și lucrări de specialitate [1]).

În încheiere să menționăm și funcțiile lui Bessel de speța treia $H_\nu^{(1)}(z)$ și $H_\nu^{(2)}(z)$ definite prin relațiile:

$$H_\nu^{(1)}(z) = J_\nu(z) + j\,Y_\nu(z) = j\frac{J_\nu(z)\,e^{-j\nu z} - J_{-\nu}(z)}{\sin\nu\pi}, \tag{27}$$

$$H_\nu^{(2)}(z) = J_\nu(z) - j\,Y_\nu(z) = -j\frac{J_\nu(z)\,e^{j\nu z} - J_{-\nu}(z)}{\sin\nu\pi}, \tag{28}$$

în care $j = \sqrt{-1}$. Se mai numesc și *funcții ale lui Hankel.*

Cînd $\nu = 1/2$ se obțin expresiile

$$H_{1/2}^{(1)}(z) = -j\sqrt{\frac{2}{\pi z}}\,e^{jz}, \quad H_{-1/2}^{(1)}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\,e^{jz}, \tag{29}$$

$$H_{1/2}^{(2)}(z) = j\sqrt{\frac{2}{\pi z}}\,e^{-jz}, \quad H_{-1/2}^{(2)}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\,e^{-jz}. \tag{30}$$

În strînsă legătură cu funcțiile definite mai înainte stau funcțiile lui Bessel modificate, de speța întîia și a doua și funcțiile lui Kelvin de care însă nu ne vom ocupa.

APENDICE IX

Pentru a păstra ecuațiilor privind energia electronului aceeași formă în multiplele fenomene la care el participă este uneori nevoie ca masa să fie privită ca *parametru*, a cărui valoare este în general diferită de a masei sale reale. Pentru concretizare, vom considera cîteva exemple.

Pentru o anumită variație a potențialului unui electron în interiorul unui metal, energia electronului este dată de expresia:

$$E = \frac{p^2}{2m} - W \tag{1}$$

---

[1]) Jahnke și Emde, „Functionentafeln mit Formeln und Kurven", Leipzig. A. Angot, op. cit., p. 419–428.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care p este momentul linear iar W, potențialul. Energia electronului poate fi exprimată prin aceeași ecuație și pentru cîmpuri potențiale complicate, atribuind mărimii m valori $\overset{*}{m}$ diferite de masa reală a electronului. Ecuația precedentă ia atunci forma:

$$E = \frac{p^2}{2\overset{*}{m}} - W \tag{2}$$

$\overset{*}{m}$ fiind *masa eficientă* a electronului.

Masa eficientă $\overset{*}{m}$ a electronului este de ordinul de mărime a masei sale reale. Astfel în problemele de distribuție a vitezelor electronilor în metale, a capacității lor calorifice... raportul $\overset{*}{m}/m$ este egal cu 1,47 pentru cupru și 2,30 pentru aluminiu, dacă fiecărui atom din aceste metale i se atribuie un singur electron liber.

Să considerăm cazul cînd asupra unui electron dintr-un metal acționează un cîmp electric F, un interval elementar dt de timp. Electronul cîștigă atunci energia dE:

$$dE = eFv\,dt \tag{3}$$

unde v este viteza electronului. Viteza particulei fiind egală cu viteza de grup, putem scrie:

$$v = \frac{d\omega}{dk} \tag{4}$$

În această expresie, ω este frecvența circulară din undele de Broglie iar k vectorul de undă. Cum energia particulei $E = h\nu = \frac{h\omega}{2\pi}$, rezultă

$$v = \frac{2\pi}{h}\frac{dE}{dk} \tag{5}$$

Din (3) și (5) se obține:

$$dE = 2\pi\frac{eF}{h}\frac{dE}{dk}\,dt \tag{6}$$

Comparînd egalitatea evidentă $dE = \frac{dE}{dk}\,dk$ ca ultima ecuație rezultă:

$$\frac{dk}{dt} = 2\pi\frac{eF}{h}. \tag{7}$$

Să formăm accelerația particulei, derivînd ecuația (5) în raport cu timpul:

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{2\pi}{h}\frac{d^2E}{dk^2}\frac{dk}{dt}. \tag{8}$$

Ținînd seama de (7) obținem:

$$a = 4\pi^2\frac{eF}{h^2}\frac{d^2E}{dk^2}. \tag{9}$$

Comparînd acest rezultat cu accelerația unui electron liber:

$$a = \frac{2F}{m},$$

conchidem că electronul se comportă ca și cînd ar avea o masă $\overset{*}{m}$:

$$\overset{*}{m} = \frac{h^2}{4\pi^2\dfrac{d^2E}{dk^2}}, \tag{10}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$\overset{*}{m}$ este masa efectivă a electronului. La punctul de inflexiune al curbei $E(k)$, $\frac{d^2E}{dk^2} = 0$ și masa efectivă $\overset{*}{m}$ ia valoarea infinită.

Pentru electronii liberi:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2, \quad v = \frac{h}{2\pi m} k = \frac{p}{m}. \tag{11}$$

Adesea se introduce raportul f_k:

$$f_k = \frac{m}{\overset{*}{m}} = 4\pi^2 \frac{m}{h^2} \frac{d^2E}{dk^2}, \tag{12}$$

f_k exprimă în ce măsură un electron în starea k este liber. Cînd $\overset{*}{m}$ este mare, f_k este mic și electronul se comportă ca o particulă „grea". Dacă $f_k = 1$, electronul se comportă ca un electron liber.

APENDICE X

REZONANȚA MAGNETICĂ ÎN CADRUL MECANICII CLASICE

Ecuația de mișcare a unui moment magnetic elementar în cîmp magnetic se obține [1] de la ecuația giroscopului conform căreia derivata momentului unghiular este egală cu momentul forțelor aplicate:

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma(\boldsymbol{H}_0 \times \mu),$$

în care μ reprezintă momentul magnetic elementar, $\boldsymbol{H}_0$ este valoarea cîmpului magnetic static iar γ este factorul giro-magnetic. Rezolvarea acestei ecuații diferențiale conduce la precesia Larmor a momentului μ în jurul cîmpului $\boldsymbol{H}_0$ cu viteza unghiulară $\omega_0 = \gamma \boldsymbol{H}_0$.

Să notăm cu $\boldsymbol{H}_1$ cîmpul magnetic de microunde polarizat circular într-un plan perpendicular pe $\boldsymbol{H}_0$. Notînd amplitudinea acestui cîmp magnetic cu H_m, cîmpul magnetic total care acționează asupra momentului μ se descompune într-un triedru de axe (orientat astfel încît $\boldsymbol{H}_0$ să se găsească în lungul axei OZ) în trei componente care însumate vectorial dau valoarea cîmpului magnetic total:

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{i}\, H_m \cos \omega t + \boldsymbol{j} H_m \sin \omega t + \boldsymbol{k}\, H_0.$$

Cu ω a fost notată frecvența de rotație a cîmpului de microunde în planul XOY.

Considerăm un sistem de axe $X'Y'Z$ mobil prin rotația planului $X'OY'$ în jurul axei OZ, cu viteza unghiulară ω. Fie OX' pe aceeași direcție cu $\boldsymbol{H}_1$. Ecuația de mișcare a momentului magnetic elementar se scrie:

$$\frac{d'}{dt}\mu = \frac{d}{dt}\mu - \omega \times \mu,$$

în care $\frac{d'}{dt}$ reprezintă derivarea în coordonatele din sistemul mobil. Se obține în cele din urmă relația:

$$\frac{d'}{dt}\mu = \gamma\left(\boldsymbol{H}_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right) \times \mu,$$

---

[1] I. Ursu, op. cit., p. 38.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care definim un cîmp magnetic efectiv

$$\boldsymbol{H}_{\text{ef.}} = \boldsymbol{H}_0 - \frac{\omega}{\gamma},$$

situat în plan l ZOX' şi mobil împreună cu sistemul de coordonate $X'Y'Z$. Unghiul între $\boldsymbol{H}_{\text{ef.}}$ şi $\boldsymbol{H}_0$ este dat de relaţia:

$$\operatorname{tg}\vartheta = \frac{H_1}{H_0 - \dfrac{\omega}{\gamma}}.$$

Ecuaţia de mşicare este în acest caz:

$$\frac{\mathrm{d}'}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\mu} = \gamma(\boldsymbol{H}_{\text{ef.}} \times \boldsymbol{\mu}),$$

care se rezolvă considerînd un al doilea sistem de coordonate $X''Y''Z''$ cu axa OZ'' orientată în direcţia cîmpului $\boldsymbol{H}_{\text{ef.}}$ şi care se roteşte în jurul acestei axe cu o viteză unghiulară $\omega' = \gamma \boldsymbol{H}_{\text{ef.}}$.
Ecuaţia de mişcare în acest sistem de coordonate este:

$$\frac{\mathrm{d}''}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\mu} = (\gamma \boldsymbol{H}_{\text{ef.}} - \omega') \times \boldsymbol{\mu} = 0.$$

Prin urmare în sistemul de coordonate $X''Y''Z''$ vectorul $\boldsymbol{\mu}$ este fix şi execută o mişcare de procesie în jurul cîmpului magnetic $\boldsymbol{H}_{\text{ef.}}$ cu viteza unghiulară ω'. Deoarece şi acest cîmp execută o mişcare de precesie în jurul cîmpului magnetic $\boldsymbol{H}_0$ (însă $\omega \gg \omega'$), momentul magnetic elementar execută în ansamblu o mişcare de precesie în jurul cîmpului $\boldsymbol{H}_0$ oscilînd lent deasupra şi sub conul de precesie. În cazul particular al rezonanţei, cînd frecvenţa cîmpului de microunde este egală cu frecvenţa Larmor de precesie a momentului magnetic $\boldsymbol{\mu}$ în jurul cîmpului $\boldsymbol{H}_0$, cîmpul magnetic efectiv este reprezentat numai de $\boldsymbol{H}_1$, în jurul căruia se produce precesia momentului $\boldsymbol{\mu}$.

În cazul particulelor cu spin avînd $s = 1/2$ şi dacă în momentul iniţial orientarea momentului magnetic de spin corespundea cu $\boldsymbol{H}_0$, conul de precesie al momentului $\boldsymbol{\mu}$ în jurul cîmpului $\boldsymbol{H}_1$ devine un plan iar rezonanţa este constituită de oscilaţia vectorului $\boldsymbol{\mu}$ între direcţiile $+Z$ şi $-Z$.

APENDICE XI

FUNCŢIA DELTA A LUI DIRAC

Funcţia delta a fost introdusă de Dirac pentru a corecta rezultate la care se ajungea prin aplicarea unor operatori şi care prezentau valori incorecte pentru anumite puncte. De exemplu, aplicarea operatorului ∇^2 conduce la următorul rezultat în cazul în care variabila este reciproca vectorului de poziţie:

$$\nabla^2 (1/r) = -\frac{3}{r^3} + \frac{3}{r^3} = 0.$$

Rezultatul arată că $\nabla^2(1/r)$ se anulează în tot domeniul dar e uşor de văzut că la $r = 0$ devine infinit şi prin urmare ecuaţia obţinută este incompletă deoarece nu se aplică în acest punct deşi conduce la rezultate corecte pentru toate valorile r diferite de zero. Se corectează acest rezultat introducînd funcţia $\delta(r)$, funcţia delta a lui Dirac (a nu se confunda cu simbolul lui Kronecker), care este nulă în toate punctele cu excepţia celui la care $r = 0$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă $f(x)$ este o funcţie oarecare de x, funcţia $\delta(x)$ trebuie să satisfacă relaţia

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,\delta(x)\,dx = f(0).$$

Fie cazul cînd $f(x) = 1$; relaţia anterioară devine:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)dx = 1,$$

astfel încît funcţia $\delta(x)$ este nulă cu excepţia originii unde ea devine infinită, încît suprafaţa închisă de reprezentarea grafică să aibă valoarea unitate.

Deşi aparent funcţia $\delta(x)$ are proprietăţi neobişnuite în comparaţie cu funcţiile întîlnite în mod obişnuit în matematică, ea poate fi legată de aceste funcţii printr-un procedeu de trecere la limită.

Astfel fie funcţia:

$$\left(\frac{n}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-nx^2}.$$

Prin integrare în raport cu x între $+\infty$ şi $-\infty$ rezultatul este unitate indiferent de valoarea termenului n deoarece integrala respectivă este una din integralele standard:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2x^2}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{a}.$$

Astfel o definiţie alternativă a funcţiei $\delta(x)$ este:

$$\delta(x) = \lim_{n\to\infty} \left(\frac{n}{\pi}\right)^{1/2} e^{-nx^2}.$$

Prin definiţie funcţia $\delta(x)$ poate fi utilizată numai în integrale ca aceea de mai sus. Deoarece în cazurile prezentate în acest volum funcţia $\delta(x)$ apare în operatori ai mecanicii cuantice, elementele de matrice cuprind operaţia de integrare. Prin urmare o expresie de operatori de tipul: $x\delta(x)$ se anulează:

$$x\delta(x) = 0.$$

De asemenea se poate arăta că:

$$\delta(cx) = \frac{\delta(x)}{c}$$

în care c este o constantă.

APENDICE XII

SPECTRUL RMN AL NAFTALINEI

Cazul moleculei de naftalină constituie un exemplu ilustrativ referitor la aplicarea regulilor pentru analiza şi calculul spectrului RMN. Se pot considera cei opt protoni ai moleculei (fig. 1) ca formînd două ansambluri, fiecare constituit din cîte patru protoni alăturaţi unui ciclu benzenic şi interacţionînd neglijabil, în prima aproximaţie, cu protonii celuilalt ansamblu. Analiza este astfel redusă la cazul a patru protoni în interacţiune: sistemul $AA'BB'$. Notînd

protonii A cu 1 și 4 și protonii B cu 2 și 3, se observă că date fiind distanțele dintre ei se poate presupune, datorită variației constantei de cuplare J cu distanța:

$$|J| \simeq |J_B| > |J'| > |J_A|.$$

în care J_A reprezintă constanta de cuplare între protonii A.
Analiza spectrului RMN se efectuează[1]) făcînd și ipoteza simplificatoare:

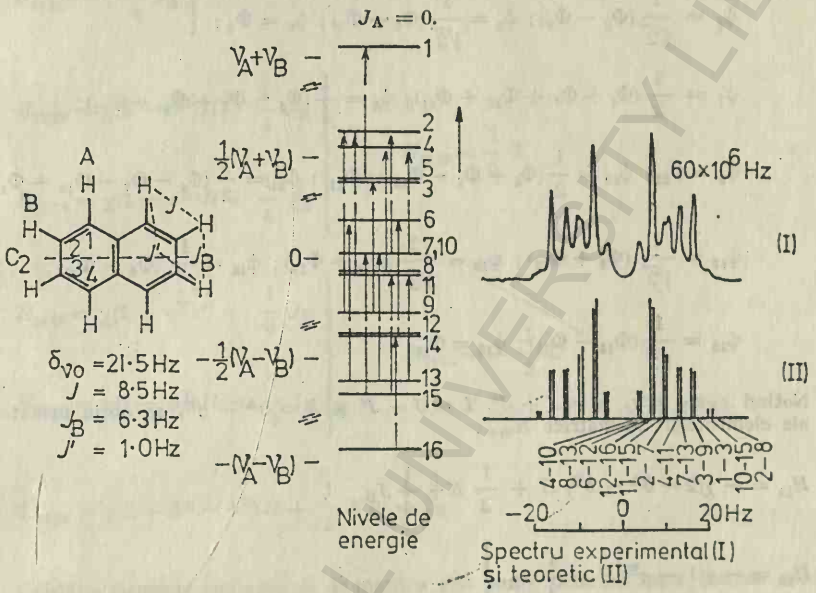


Fig. 1

Hamiltonianul de spin nuclear are în acest caz expresia:

$$H = -g_N m_N \boldsymbol{H}[(1-\sigma^A)[I^A_{z_1} + I^A_{z_4}] + (1-\sigma^B)[I^B_{z_2} + I^B_{z_3}]] +$$
$$+ J(I^A_1 I^B_2 + I^A_4 I^B_3) + J_B I^B_2 I^B_3 + J'(I^A_1 I^B_3 + I^A_4 I^B_2).$$

Notînd proiecțiile M_I pe axa OZ cu $+$ în cazul valorii $1/2$ și cu $-$ în cazul valorii $-1/2$ și introducînd notația ket $|M_{I1} M_{I2} M_{I3} M_{I4}\rangle$, se obține următorul ansamblu de funcții de undă de bază corespunzător celor 16 configurații posibile:

$$\Phi_1 = |++++\rangle \quad \Phi_2 = |+++-\rangle \quad \Phi_3 = |++-+\rangle \quad \Phi_4 = |++--\rangle \quad \Phi_5 = |+-++\rangle$$
$$\Phi_6 = |+-+-\rangle \quad \Phi_7 = |+--+\rangle \quad \Phi_8 = |+---\rangle \quad \Phi_9 = |-+++\rangle \quad \Phi_{10} = |-++-\rangle$$
$$\Phi_{11} = |-+-+\rangle \quad \Phi_{12} = |-++-\rangle \quad \Phi_{13} = |+---\rangle \quad \Phi_{14} = |--+-\rangle \quad \Phi_{15} = |-+--\rangle$$
$$\Phi_{16} = |----\rangle$$

Etapa următoare o constituie rezolvarea problemei de valori proprii și funcții proprii, deci calculul elementelor de matrice ale hamiltonianului:

$$H_{mn} = \langle \Phi_m | H | \Phi_n \rangle,$$

rezolvarea ecuației seculare de gradul 16:

$$|H_{mn} - E\delta_{mn}| = 0$$

și obținerea funcțiilor de undă corespunzătoare diferitelor valori proprii ale energiei. Calculul poate fi mult simplificat dacă se ține seama de simetria sistemului de protoni în raport cu axa

[1]) R. Golding, op. cit., p. 343.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

C_2, ceea ce permite gruparea celor 16 funcții de undă de bază în 16 funcții de undă de simetrie ψ, care normalizate la unitate au expresia :

$$\psi_1 = \Phi_1;\ \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_2 + \Phi_9);\ \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_3 + \Phi_5);$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_2 - \Phi_9);\ \psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_3 - \Phi_5);\ \psi_6 = \Phi_6;$$

$$\psi_7 = \frac{1}{2}(\Phi_4 + \Phi_7 + \Phi_{10} + \Phi_{11});\ \psi_8 = \frac{1}{2}(\Phi_4 - \Phi_7 + \Phi_{10} - \Phi_{11});$$

$$\psi_9 = \Phi_{12};\ \psi_{10} = \frac{1}{2}(\Phi_4 + \Phi_7 - \Phi_{10} - \Phi_{11});\ \psi_{11} = \frac{1}{2}(\Phi_4 - \Phi_7 - \Phi_{10} + \Phi_{11});$$

$$\psi_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_8 + \Phi_{13});\ \psi_{13} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{14} + \Phi_{15});\ \psi_{14} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_8 - \Phi_{13});$$

$$\psi_{15} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{14} - \Phi_{15});\ \psi_{16} = \Phi_{16}.$$

Notînd $g_N m_N = \chi$, $K = J + J'$, $L = J - J'$ și $\delta = \sigma^A - \sigma^B$, se obțin următoarele valori ale elementelor de matrice H_{mn} :

$$H_{11} = -\chi(2 - \delta^A - \delta^B)H + \frac{1}{2}K + \frac{1}{4}J_B$$

$$\left.\begin{aligned} H_{22} &= -\chi(1 - \sigma^B)H + \frac{1}{4}J_B \\ H_{33} &= -\chi(1 - \sigma^A)H + \frac{1}{4}J_B \end{aligned}\right\} \quad H_{23} = \frac{1}{2}K$$

$$\left.\begin{aligned} H_{44} &= -\chi(1 - \sigma^B)H + \frac{1}{4}J_B \\ H_{55} &= -\chi(1 - \sigma^A)H - \frac{3}{4}J_B \end{aligned}\right\} \quad H_{45} = \frac{1}{2}L$$

$$\left.\begin{aligned} H_{66} &= -\chi(-\delta)\ H - \frac{1}{2}K + \frac{1}{4}J_B \\ H_{77} &= \frac{1}{4}J_B \\ H_{88} &= -\frac{3}{4}J_B \\ H_{99} &= -\chi\delta H - \frac{1}{2}K + \frac{1}{4}J_B \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} &H_{67} = \frac{1}{2}K;\ H_{68} = -\frac{1}{2}L \\ &H_{69} = 0;\ H_{78} = \frac{1}{2}L \\ &H_{79} = \frac{1}{2}K;\ H_{89} = -\frac{1}{2}L \end{aligned}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\left.\begin{aligned} H_{1010} &= \frac{1}{4} J_B \\ H_{1111} &= -\frac{3}{4} J_B \end{aligned}\right\} \qquad H_{1011} = \frac{1}{2} L$$

$$\left.\begin{aligned} H_{1212} &= \chi(1-\sigma^B)H + \frac{1}{4} J_B \\ H_{1313} &= \chi(1-\sigma^A)H + \frac{1}{4} J_B \end{aligned}\right\} \qquad H_{1213} = \frac{1}{2} K$$

$$\left.\begin{aligned} H_{1414} &= \chi(1-\sigma^B)H + \frac{1}{4} J_B \\ H_{1515} &= \chi(1-\sigma^A)H - \frac{3}{4} J_B \end{aligned}\right\} \qquad H_{1415} = -\frac{1}{2} L$$

$$H_{1616} = \chi(2-\delta^A-\delta^B)H + \frac{1}{2} K + \frac{1}{4} J_B$$

Celelalte elemente nediagonale de matrice sînt nule, determinantul secular conducînd la produsul a două ecuații de gradul 1, cinci ecuații de gradul 2 și o ecuație de gradul 4. Din primele ecuații se obțin ușor valorile proprii ale energiei și funcțiile proprii:

$$E_1 = -\chi(2-\sigma^A-\sigma^B)H + \frac{1}{4} J_B + \frac{1}{2} N\,; \quad \Psi_1 = \psi_1$$

$$E_{16} = \chi(2-\sigma^A-\sigma^B)H + \frac{1}{4} J_B + \frac{1}{2} N\,; \quad \Psi_{16} = \psi_{16}$$

Utilizînd notațiile:

$$\cos 2\alpha = \chi\delta H\{(\chi\delta H)^2 + N^2\}^{-1/2},$$

$$\cos 2\beta = (\chi\delta H - J_B)\{(\chi\delta H - J_B)^2 + L^2\}^{-1/2},$$

$$\cos 2\gamma = J_B\{J_B^2 + L^2\}^{-1/2},$$

$$\cos 2\epsilon = (\chi\delta H + J_B)\{(\chi\delta H + J_B)^2 + L^2\}^{-1/2},$$

ecuațiile de gradul 2 conduc la următoarele valori și funcții proprii:

$$E_2 = -\frac{1}{2}\chi(2-\sigma^A-\sigma^B)H + \frac{1}{4} J_B + \frac{1}{2}\{(\chi\delta H)^2 + K^2\}^{1/2}; \qquad \Psi_2 = \psi_2 \sin\alpha + \psi_3 \cos\alpha$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E_3 = -\frac{1}{2}\chi(2-\sigma^A-\sigma^B)H+\frac{1}{4}J_B-\frac{1}{2}\{(\chi\delta H)^2+K^2\}^{1/2}; \qquad \Psi_3=\psi_2\cos\alpha-\psi_3\sin\alpha$$

$$E_4 = -\frac{1}{2}\chi(2-\sigma^A-\sigma^B)H-\frac{1}{4}J_B+\frac{1}{2}\{(\chi\delta H-J_B)^2+L^2\}^{1/2}; \qquad \Psi_4=\psi_4\sin\beta+\psi_5\cos\beta$$

$$E_5 = -\frac{1}{2}\chi(2-\sigma^A-\sigma^B)H-\frac{1}{4}J_B-\frac{1}{2}\{(\chi\delta H-J_B)^2+L^2\}^{1/2}; \qquad \Psi_5=\psi_4\cos\beta-\psi_5\sin\beta$$

$$E_{12} = +\frac{1}{2}\chi(2-\sigma^A-\sigma^B)H+\frac{1}{4}J_B+\frac{1}{2}\{(x\delta H)^2+K^2\}^{1/2}; \qquad \Psi_{12}=\psi_{12}\cos\alpha+\psi_{13}\sin\alpha$$

$$E_{13} = \frac{1}{2}\chi(2-\sigma^A-\sigma^B)H+\frac{1}{4}J_B-\frac{1}{2}\{(\chi\delta H)^2+K^2\}^{1/2}; \qquad \Psi_{13}=\psi_{12}\sin\alpha-\varphi_{13}\cos\alpha$$

$$E_{14} = \frac{1}{2}\chi(2-\sigma^A-\sigma^B)H-\frac{1}{4}J_B+\frac{1}{2}\{(\chi\delta H+J_B)^2+L^2\}^{1/2}; \qquad \Psi_{14}=\psi_{14}\cos\epsilon-\psi_{15}\sin\epsilon$$

$$E_{15} = \frac{1}{2}\chi(2-\sigma^A-\sigma^B)H-\frac{1}{4}J_B-\frac{1}{2}\{(\chi\delta H+J_B)^2+L^2\}^{1/2}; \qquad \Psi_{15}=\psi_{14}\sin\epsilon+\psi_{15}\cos\epsilon$$

$$E_{10} = -\frac{1}{4}J_B+\frac{1}{2}\{J_B^2+L^2\}^{1/2}; \qquad \Psi_{10}=\psi_{10}\cos\gamma+\psi_{11}\sin\gamma$$

$$E_{11} = -\frac{1}{4}J_B-\frac{1}{2}\{J_B^2+L^2\}^{1/2}; \qquad \Psi_{11}=\psi_{10}\sin\gamma-\psi_{11}\cos\gamma$$

Rezolvarea ecuației de gradul 4 prezintă în general unele dificultăți și se vor considera în continuare unele cazuri particulare.

Simetria spectrului RMN a sistemului AA'BB' permite să se urmărească numai o jumătate a sa, de exemplu să se calculeze diferențele de energie și intensitățile corespunzătoare tranzițiilor în care intervin numai protonii A. Regula de selecție $\Delta M_I = 1$ conduce la următoarele tranziții posibile:

$$|M_{I1}M_{I2}M_{I3}M_{I4}\rangle \rightarrow \begin{cases} |M_{I1}+1\,M_{I2}M_{I3}M_{I4}\rangle \\ |M_{I1}M_{I2}M_{I3}M_{I4}+1\rangle \end{cases}$$

iar intensitățile liniilor sînt proporționale cu pătratul integralelor care indică probabilitatea de tranziție:

$$|\langle\Psi_n|\sum_i I_{xi}|\Psi_m\rangle|^2$$

Tranzițiile care au loc între stările examinate anterior și se referă la protonii A, diferențele de energie și intensitățile relative respective sînt prezentate în tabloul 1.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL 1

Tranziția	$E\left(\text{în raport cu } \frac{1}{2}\chi(2-\sigma^A-\sigma^B)H\right)$	Intensitatea
$\Psi_1-\Psi_3$	$\frac{1}{2}K+\frac{1}{2}\{(\chi\delta H)^2+K^2\}^{1/2}$	$1-\sin 2\alpha$
$\Psi_4-\Psi_{10}$	$\frac{1}{2}\{(\chi\delta H-J_B)^2+L^2\}^{1/2}-\frac{1}{2}\{J_B^2+L^2\}^{1/2}$	$\sin^2(\gamma+\beta)$
$\Psi_4-\Psi_{11}$	$\frac{1}{2}\{(\chi\delta H-J_B)^2+L^2\}^{1/2}+\frac{1}{2}\{J_B^2+L^2\}^{1/2}$	$\cos^2(\gamma+\beta)$
$\Psi_{10}-\Psi_{15}$	$\frac{1}{2}\{(\chi\delta H+J_B)^2+L^2\}^{1/2}+\frac{1}{2}\{J_B^2+L^2\}^{1/2}$	$\sin^2(\gamma-\epsilon)$
$\Psi_{11}-\Psi_{15}$	$\frac{1}{2}\{(\chi\delta H+J_B)^2+L^2\}^{1/2}-\frac{1}{2}\{J_B^2+L^2\}^{1/2}$	$\cos^2(\gamma-\epsilon)$
$\Psi_{12}-\Psi_{16}$	$-\frac{1}{2}K+\frac{1}{2}\{(\chi\delta H)^2+K^2\}^{1/2}$	$1+\sin 2\alpha$

În următoarele opt tranziții ale protonilor A intervin nivele de energie obținute prin rezolvarea ecuației de gradul 4:

$\Psi_2-\Psi_7$, $\Psi_2-\Psi_8$, $\Psi_2-\Psi_9$, $\Psi_3-\Psi_9$, $\Psi_6-\Psi_{12}$, $\Psi_6-\Psi_{13}$, $\Psi_7-\Psi_{13}$, $\Psi_8-\Psi_{13}$

Considerînd diferite valori pentru $|\chi\delta H|$, $|J_B|$, $|J'|$ se ajunge la un rezultat satisfăcător în raport cu datele experimentale utilizînd valorile:

$$|\chi\delta H| = 21{,}5 \text{ Hz};\ |J| = 8{,}5 \text{ Hz};\ |J_B| = 6{,}3 \text{ Hz};\ |J'| = 1{,}0 \text{ Hz}.$$

Reconstituirea spectrului este relativ bine efectuată cu ajutorul acestor valori, după cum rezultă din tabloul 2 și din figura 1, prezentînd datele experimentale și cele calculate.

TABLOUL 2

Tranziția	Energia în raport cu		Intensitatea relativă	
	calc.	*exp.*	*calc.*	*exp.*
4—10	3—8 } 4,1	3,8	0,357 } 0,355 } = 0,71	0,7
8—13				
6—12	6,6 } 7,0	7,0	1,512 } 1,403 } = 2,92	2,8
12—16				
11—15	9,7 } 10,3	9,7 10,7	0,920 } 0,799 } = 1,72	1,7
2—7				
4—11	13,1 } 13,3	13,1	0,643 } 0,635 } = 1,28	1,4
7—13				
3—9	16,3 } 16,5	16,5	0,607 } 0,597 } = 1,20	1,4
1—3				
10—15	19,0 } 19,4	—	0,080 } 0,092 } = 0,17	—
2—8				
6—13	30,1	—	0,000	—
2—9	39,8	—	0,000	—

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE XIII

Pentru integrarea ecuației diferențiale:

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} + kx = eF_0 e^{2\pi i\nu t}, \qquad \text{(XVIII, 1—4)}$$

să se observe că unda luminoasă imprimă electronului oscilații de aceeași frecvență ν. Soluția ecuației poate fi pusă atunci sub forma:

$$x = x_0 e^{2\pi i\nu t}. \qquad (1)$$

Pentru determinarea amplitudinii x_0 vom introduce soluția (1) în (VIII, 1—4), cînd rezultă:

$$x_0(-4\pi^2 m_0\nu^2 + k) = eF_0.$$

Amplitudinii îi revine deci expresia:

$$x_0 = \frac{eF_0}{k - 4\pi^2 m_0\nu^2}. \qquad (2)$$

Înlocuind-o în (1), se obține soluția:

$$x = \frac{eF_0 e^{2\pi i\nu t}}{k - 4\pi^2 m_0\nu^2}, \qquad \text{(XVIII, 1—5)}$$

pe care am utilizat-o în § XVIII, 1.

APENDICE XIV

SPECTRUL RAMAN DE ROTAȚIE

Spectrul Raman datorat rotației moleculelor a fost observat mult mai tîrziu decît cel de vibrație, determinările efectuîndu-se în fază gazoasă. Explicația împrăștierii radiației în urma rotației moleculelor se bazează pe ipoteza că, la moleculele anizotrope, elipsoidul polarizabilității se rotește împreună cu molecula; în raport cu un triedru fix de referință se poate asocia deci rotația moleculei cu variația polarizabilității (prin urmare moleculele izotrope, prezentînd sferă a polarizabilității, ne așteptăm să nu conducă la spectrul Raman de rotație, fapt confirmat experimental).

În cazul moleculei de benzen, pe care o vom considera ca exemplu interesant deoarece nefiind polară nu prezintă spectru de rotație în absorbție, polarizabilitatea reprezintă un elipsoid de revoluție în jurul axei de gradul 6 (perpendiculara pe planul moleculei în centrul acestuia). Rotația în jurul acestei axe nu conduce la variații ale polarizabilității în timp, în sensul celor arătate mai sus, pe cînd rotațiile în jurul celor două axe de coordonate din planul moleculei conduc la modificarea polarizabilității. Urmează că împrăștierea Raman poate avea loc pe baza modificării numărului cuantic J dar nu a numărului cuantic K. În plus, deoarece rotația în jurul axelor din planul moleculei o aduce pe aceasta în poziție similară după o rotație de 180°, spre deosebire de rotația moleculei polare care ajungea la o asemenea poziție după o rotație de 360°, se ajunge la o regulă de selecție la tratarea cuantică a rotației $\Delta J = \pm 2$, pe lîngă celelalte $\Delta J = 0, \pm 1$. De menționat și regula de selecție $\Delta K = 0$. În acest

fel se ajunge la situația ca în spectrul Raman de rotație să apară o suprapunere între linii separate prin $2B$ cu linii separate prin $4B$. Aceasta duce la o alternanță de intensități a liniilor.

În spectrul Raman al substanțelor gazoase s-a observat, pe lîngă spectrul de rotație pură, un spectru de rotație-vibrație, analog celui din regiunea infraroșu.

APENDICE XV

TRANSFORMĂRILE POZIȚIILOR NUCLEELOR MOLECULEI DE APĂ LA EFECTUAREA OPERAȚIILOR DE SIMETRIE ALE MOLECULEI

Utilizînd sistemul de coordonate din figura XXVIII—4 se urmărește efectul celor 4 operații ale grupului C_{2v} asupra poziției nucleelor și se calculează caracterul matricelor (I.1, cap. XVII).

Operația E păstrează coordonatele tuturor atomilor, astfel încît se obține matricea unitate:

$$\begin{pmatrix} x_1' \\ y_1' \\ z_1' \\ x_2' \\ y_2' \\ z_2' \\ x_3' \\ y_3' \\ z_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix}$$

Deci caracterul matricei este $\chi(E) = 9$.

Operația C_2 are drept rezultat interschimbul atomilor de hidrogen, păstrarea locului atomului de oxigen și modificarea coordonatelor $x \to -x$, $y \to -y$, $z \to -z$, obținîndu-se

$$\begin{pmatrix} x_1' \\ y_1' \\ z_1' \\ x_2' \\ y_2' \\ z_2' \\ x_3' \\ y_3' \\ z_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix}$$

Caracterul matricei este:

$$\chi(C)_2 = -1$$

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Operația σ_v are asupra poziției atomilor același rezultat ca și operația C_2 dar coordonatele sînt modificate diferit: $x \to x$, $y \to -y$, $z \to z$:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix}$$

$\chi(\sigma_v) = 1$

Atomii își păstrează locul la reflexia în planul moleculei, (operația σ_v'), fiecare coordonată x schimbîndu-și semnul:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix}$$

deci $\chi(\sigma_v') = 3$

Tabelul caracterelor reprezentării este în acest caz:

	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_{3n}	9	−1	1	3

APENDICE XVI

ATRIBUIREA BENZILOR DE ABSORBȚIE DIN SPECTRUL DE VIBRAȚIE AL MOLECULELOR TETRAATOMICE NELINIARE

Moleculele tetraatomice neliniare de tip AB_3 pot prezenta structura plană în care trei atomi se află la vîrfurile unui triunghi echilateral iar al patrulea se găsește în centrul triunghiului; de asemenea, pot prezenta structura moleculară de piramidă în care atomul central se găsește în afara planului celor trei atomi periferici. Primul caz este ilustrat de molecula BF_3, cel de-al doilea caz de molecula NH_3.

Moleculele de tip BF_3 corespund la grupul punctual de simetrie D_{3h} care are următoarele operații: E; C_3^+, C_3^-; $3C_2$: σ_h; S_3^+, S_3^-; $3\sigma_v$, ușor de imaginat în raport cu structura moleculară. Matricele corespunzătoare celor 12 operații de simetrie se obțin

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

asemănător cazului discutat în Apendice XV. Pentru completarea celor arătate în acest Apendice vom prezenta numai matricele corespunzătoare operațiilor C_3 și S_3.

Notînd cu C_3^+ rotația cu 120° în sens direct trigonometric în jurul axei perpendiculare pe planul moleculei în punctul care constituie centrul triunghiului, se obține:

$$C_3^+ \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \\ x_4 \\ y_4 \\ z_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \\ x_4 \\ y_4 \\ z_4 \end{pmatrix}$$

(coordonatele x ale atomilor din vîrfurile triunghiului sînt orientate spre centru, toate coordonatele y sînt orientate perpendicular pe plan). Prin urmare caracterul matricei este $\chi(C_3^+) = 0$. Procedînd în mod corespunzător pentru operația C_3^- se obține același caracter.

Operația S_3 reprezintă rotirea cu 120° în jurul axei anterioare urmată de reflectarea în planul moleculei. Matricea operației S_3^+ este:

$$S_3^+ \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \\ x_4 \\ y_4 \\ z_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \\ x_4 \\ y_4 \\ z_4 \end{pmatrix}$$

Rezultă că pentru cele 12 operații se obțin caracterele următoare:

E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
12	0	−2	4	−2	2

astfel încît, în grupul punctual D_{3h}, rezultă reprezentarea:

$$\Gamma_{3n} = A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E''.$$

Ținînd seama că $\Gamma_{tr} = E' + A_2''$ și $\Gamma_{rot} = E'' \times A_2'$ rezultă:

$$\Gamma_{vibr} = A_1' + 2E' + A_2''.$$

O analiză similară efectuată asupra moleculei tetraatomice cu structură de piramidă regulară conduce la:

$$\Gamma_{vibr} = 2A_1 + 2E.$$

Notînd cu R activitatea în spectrul Raman și cu IR în spectrul infraroșu rezultă următorul tabel:

$$D_{3h}\begin{cases} A_1'\,(\mathrm{R}) \\ E'(\mathrm{IR,\ R}) \\ A_2''(\mathrm{IR}) \end{cases} \quad ; \quad C_{3v}\begin{cases} A_1(\mathrm{IR,\ R}) \\ E(\mathrm{IR,\ R}) \end{cases}$$

Pe baza celor prezentate mai sus se pot face următoarele atribuiri ale frecvențelor fundamentale observate în cazul moleculei BF_3:

(cm^{-1})	Observații experimentale	Atribuire
482	Bandă puternică în infraroșu și de intensitate medie în spectrul Raman	$\nu_4(E')$
720	Bandă puternică în infraroșu	$\nu_2(A_2'')$
880	Bandă puternică în spectrul Raman	$\nu_1(A_1')$
1497	Bandă puternică în infraroșu	$\nu_3(E')$

În cazul moleculei NH_3 atribuirile sînt trecute în tabelul următor:

(cm^{-1})	Observații experimentale	Atribuire
930— 965	Bandă puternică în infraroșu și de intensitate medie în spectrul Raman	$\nu_2(A_1)$
1628	Bandă foarte intensă în infraroșu	$\nu_4(E)$
3330	Bandă intensă în infraroșu și foarte intensă în spectrul Raman	$\nu_1(A_1)$
3420	Bandă de intensitate medie observată în infraroșu	$\nu_3(E)$

Experimental s-a constatat că benzile Raman care rezultă în urma unor tranziții la stări nu total simetrice au intensitate mică și nu pot fi totdeauna observate.

APENDICE XVII

RELAȚII ÎNTRE STRUCTURA ELECTRONICĂ A MOLECULELOR ȘI SPECTRUL ELECTRONIC: TEORIA CROMOFORILOR

Moleculele organice au oferit un material bogat pentru studiul relațiilor dintre structura electronică și spectrul de absorbție al substanțelor. Teoria cuantică a legăturii chimice a permis ca aceste corelații să se înscrie într-un cadru teoretic bine fundamentat din punct de vedere fizic.

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

În analiza spectrelor electronice ale moleculelor organice se ţine seama de trei factori: legăturile simple, care absorb radiaţii la lungimi de undă mai mici decît 1 600 Å; legăturile duble şi triple care, în absenţa conjugării sau altor factori care influenţează spectrul electronic, absorb la lungimi de undă mai mici de 2 400 Å; grupele cromofore care, în cazurile simple, absorb radiaţii la lungimi de undă sub 3 500 Å. Marea varietate pe care o prezintă structura moleculelor organice se găseşte fidel reflectată în diversitatea spectrelor electronice de absorbţie ale acestor molecule. Cu toată această varietate, cercetarea sistematică calitativă a relaţiilor structură moleculară/spectre electronice a permis să se caracterizeze unele grupuri de atomi, denumite cromofori, care fac ca moleculele în care se găsesc să prezinte anumite caracteristici de absorbţie a radiaţiei. Teoretic, problema a putut fi abordată cu rezultate bune în cadrul metodelor, cu grade diferite de complexitate, a orbitalelor moleculare. Experimental studiul cromoforilor a fost bine promovat de observaţia modificării spectrelor electronice la substituţie.

În cadrul unei interpretări pe baza teoriei clasice a radiaţiei luminoase, Lewis şi Calvin au arătat că această teorie se poate aplica în cazul moleculelor. Teoria clasică a radiaţiei luminoase asociază frecvenţa naturală de oscilaţie a unui electron din moleculă cu capacitatea moleculei de a absorbi din spectru radiaţii cu aceeaşi frecvenţă.

Rezultate corespunzătoare cu datele experimentale au fost obţinute şi în cadrul teoriei mezomeriei, asociind benzile de absorbţie ale moleculelor organice cu modificări ale stării electronice a moleculelor (modificări constînd din schimbarea ponderii de participare la starea moleculei a diferitelor scheme canonice de valenţă). Sub aspect calitativ această teorie a putut fi utilizată cu succes în explicarea efectelor de modificare a spectrului în moleculele coloranţilor, în funcţie de structura acestora.

Biblioteca de Chimie

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCTION TO PHYSICAL CHEMISTRY. I.

2. Structure and Properties of Molecules

ABSTRACT

This second volume of the first part in the series "Introduction in Physical Chemistry" is devoted to the molecular structure and its connections with molecular properties. The most important experimental methods allowing the determination of molecular constants are presented. Molecular parameters like bond lenght and valence angle represent the subject of the first part of this volume which includes specific methods based on X-rays, neutron and electron diffraction. The next part deals with the electrical and magnetic properties of molecules: electric polarization and magnetic susceptibility and resonance. The optical properties presented further on are molecular refraction and dispersion, optical activity, Kerr, Cotton-Mouton, Faraday effects and Rayleigh scattering. The last part of the volume is devoted to molecular spectroscopy and its applications to the study of the molecular structure: the rotational, vibrational and electronic spectra are analysed.

BCU IASI / C... UNIVERSITY LIBRARY

Redactor: HENRIETTA TURCU
Tehnoredactor: FELICIA BOLOCAN

Bun de tipar 8 XI 1978. Tiraj 6 700 ex. Format 16/70×100. Coli de tipar 37,75. C.Z. pentru biblioteci mari: 541(021)=59. C. Z. pentru biblioteci mici: 541

c. 1701 — I. P. INFORMAȚIA,
str. Brezoianu nr. 23 — 25, București
REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ERATĂ

Pagina:	Rîndul sau formula:	În loc de:	Se va citi:
47	14 de jos	127 Å	2,5 Å
450	11	axa *OY*	o axă paralelă cu axa *OY*
492	(XXVIII, 1—4)	$\mu_1^{-1/2}\ddot{q}_1 + \mu_1^{1/2}kq_1 = 0$	$\mu_1^{-1/2}\ddot{q}_1 + \mu_1^{1/2}kq_1 - \mu_2^{1/2}kq_2 = 0$

INTRODUCERE ÎN CHIMIA FIZICĂ, vol. I, 2
Structura și proprietățile moleculelor

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

COLUMBIA UNIVERSITY LIBRARIES